ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

173. BAND, 4. HEFT

MIT 11 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1935 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben [illegible] Juni 1935

Printed in Germany

Z. physik. Chem. (A)

Inhalt

Seite

Fritz Eisenlohr und *Wilhelm Hass*, Über die cis-Zimtsäuren. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 13. 4. 35) 249

Ian William Wark, Zur Theorie der Flotation. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 4. 35) 265

Arne Ölander, Eine elektrochemische Untersuchung von festen Cadmium—Antimon-Legierungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 4. 35) 284

E. Doehlemann und *E. Lange*, Verdünnungs- und Verdampfungswärmen von D_2O–H_2O-Mischungen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 4. 35) 295

W. A. Roth, Zur Thermodynamik des Systems Schwefeldioxyd—Wasser. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 24. 4. 35) 313

Bücherschau.

RICHTER-ANSCHÜTZ, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Bd. 2. 1. Hälfte 319

SEMENOFF, N., Chemical Kinetics and Chain Reactions 319

HINSHELWOOD, C. N., M.A. F.R.S. and WILLIAMSON, A. T., M.A. Ph.D., The Reaction between Hydrogen and Oxygen 320

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. Zeumer und *W. A. Roth*, Die Bildungswärme einiger Sulfide. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 5. 35.)

D. den Hoed und *C. W. F. Spiers*, Über die Röntgenphotolyse des Hydroperoxyds. (Eingegangen am 16. 5. 35.)

N. Fuchs, Berichtigung zu der Arbeit: Theorie der Koagulation. (Eingegangen am 21. 5. 35.)

P. L. Günther und *F. A. Paneth*, Helium-Untersuchungen. XI. Über den spektralanalytischen Nachweis kleinster Wasserstoff- und Neonmengen in Helium. (Eingegangen am 24. 5. 35.)

Über die cis-Zimtsäuren.

Von

Fritz Eisenlohr und Wilhelm Hass.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 4. 35.)

Nach kurzer Darlegung der heutigen Ansichten über die Streitfrage Trimorphie-Isomerie der cis-Zimtsäuren wird die Darstellung der zu den Messungen gebrauchten grösseren Mengen der 68°-, 58°- und 42°-Säure geschildert. Es folgen die Messungsergebnisse für die Dipolmomente der drei Säuren in benzolischer Lösung, für Molekulargewichtsbestimmungen der 68°- und 42°-Säure in verschiedenen Lösungsmitteln, ein Schmelz- und Auftaupunktdiagramm des Systems trans-Zimtsäure—Allozimtsäure (68°-Säure) sowie die Werte für die Verbrennungswärme der 42°-Säure.

Die Ergebnisse der Messungen sind folgende:

1. Die drei cis-Zimtsäuren zeigen in benzolischer Lösung ein identisches Dipolmoment von $1{\cdot}12 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

2. Für die 68°- wie die 42°-Säure ergeben sich in Lösung durchaus normale Zustände.

3. Das Schmelz- und Auftaupunktdiagramm für das binäre Gemisch trans-Zimtsäure—Allozimtsäure (Smp. 68°) zeigt das Verhalten eines einfachen binären Gemisches mit Eutektikum an.

4. Die Verbrennungswärme der 42°-Säure wird zu $7042{\cdot}5 \pm 2{\cdot}6$ cal/g (konst. Volumen) gefunden.

5. Alle bekannten Tatsachen weisen darauf hin, dass eine Art Rotationsisomerie für die drei cis-Zimtsäuren besteht.

Die Frage nach der Natur der drei cis-Zimtsäuren in gelöster Form erscheint nach wie vor ungeklärt[1]). Hatte Biilmann[2]) auf Grund seiner an den Schmelzen durch Impfen angestellten Umwandlungsversuche gemeint, den Fall einer Isomerie ausschliessen zu können, und einfache Trimorphie festzustellen[3]), so nehmen die neueren Arbeiten von J. Meyer und Pukall[1]), von Stobbe[4]), von Stobbe und Schönberg[6]) und von Weygand und Baumgärtel[7]) den entgegengesetzten Standpunkt ein.

---

[1]) Eine gute Übersicht über die verschiedenen Arbeiten des Gebietes und über die sie vertretenden Ansichten findet sich bei Meyer, J. und Pukall, Z. physik. Chem. (A) **145** (1929) 360. Dieser Hinweis erlaubt, die dort dargestellten Ergebnisse hier nur kurz und soweit durchaus nötig zu streifen. [2]) Biilmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 182. [3]) In diese Richtung wiesen auch die älteren Befunde über Lichtabsorption, Leitfähigkeit, Refraktion sowie Löslichkeit der Schmelzflüsse. [4]) Stobbe, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 2739. [5]) Stobbe und Schönberg, Liebigs Ann. Chem. **402** (1913) 187. [6]) Weygand und Baumgärtel, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 693.

Es spricht STOBBE[1]) auf Grund seiner Befunde von zwei chemisch verschiedenen, isomeren Säuren, der monomorphen Allozimtsäure vom Smp. 68° und der dimorphen Isozimtsäure von den Smp. 58° und 42°. Freilich ist diese Annahme, wie STOBBE selbst betont, nicht ohne weiteres mit der Tatsache in Einklang zu bringen, dass die drei Säuren zur gleichen optisch identischen Schmelze führen sollen, aus welcher die Impfung mit einer der drei Formen nur diese Säure ergibt (Kapillarröhrchen, Keimfreiheit). Denn dieser Tatbestand spricht mit BIILMANN — mit einer gewissen Einschränkung[2]) — für einfache Trimorphie einer einzigen chemischen Verbindung. Andererseits war für STOBBE und SCHÖNBERG[3]) die Beobachtung massgebend, dass die wässerigen Lösungen der Säuren gewisse, wenn auch untergeordnete Verschiedenheiten aufweisen. Sie beobachteten die Wiedergewinnung der jeweiligen Säureform aus ihren Lösungen, die Abwesenheit von Impfkeimen vorausgesetzt. Ferner meinen sie, ungleiche Lösungsgemische aus je zwei Komponenten herstellen zu können. Es sollen weiter die reinen 58°- und 68°-Säuren beim Schmelzen Veränderungen erfahren, die ihre chemische Natur beeinflussen. Nach STOBBE und SCHÖNBERG handelt es sich bei der 42°-Säure in allen Fällen um ein isomorphes Gemisch mit der 68°-Säure, wobei deren Anteil unter 3·5% bleibt[4]).

---

[1]) STOBBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 2739. [2]) Wohl geben nach STOBBE die drei Säuren eine optisch identische Schmelze, die aber unter gleichbleibenden Bedingungen je nach dem Ausgangsstoff zur entsprechenden Form erstarren. So soll beispielsweise die 42°- wie die 58°-Säure aus der auf 0° bis 20° unterkühlten Schmelze stets zur 42°-Säure führen, wogegen die 68°-Säure unter den gleichen Bedingungen bei grösseren Substanzmengen diese wieder zurückliefert, und nur selten einmal an ihrer Stelle die 42°-Säure erscheint. Diese Umwandlungen stellen sich dann als typische Zeitreaktionen heraus. In der Unterscheidung zwischen dem Arbeitsgang mit grösseren Mengen und dem in kleineren (Kapillarröhrchen, in welch' letzterem Fall der Umwandlung von 68°-Säure umgekehrt für gewöhnlich — unter den gleichen Temperaturbedingungen — die 42°-Säure erscheint und nur selten einmal die 68°-Säure) betont STOBBE, dass die BIILMANNschen, mit Kapillarröhrchen angestellten Ergebnisse nicht zu verallgemeinern sind. Wir können diese Angabe nach den Ergebnissen unserer Arbeit, bei der wir auf die Gewinnung von grösseren Mengen der drei Säuren (für unsere Messungen verbrauchten wir je 70 bis 80 g der drei cis-Säuren) angewiesen waren, nur unterstreichen. [3]) STOBBE und SCHÖNBERG, Liebigs Ann. Chem. **402** (1913) 187. [4]) Erst wenn mehr als 3·5% an 68°-Säure zur wässerigen Lösung der 42°-Säure zugesetzt wurde, wird im Rückstand keine 42°-Säure gefunden. Eine reine Impfung kommt hiernach nicht in Betracht. Bei der Darstellung einer wirklich stabilen 42°-Säure musste es sich hiernach darum handeln, den Gehalt an 68°-Säure auf ein Minimum zu beschränken.

Bei der Messung der Bromierungsgeschwindigkeit der drei cis-Zimtsäuren im Licht verschiedener Spektralbereiche finden J. Meyer und Pukall[1]), dass die 58°-Säure in Lösung schneller bromiert wird als die 68°-Säure, und dass die 42°-Säure gegenüber den beiden genannten Formen ihrerseits durch eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit ausgezeichnet ist. Demnach ist es auch nach J. Meyer und Pukall sehr wahrscheinlich, dass die drei Säuren untereinander isomer sind[2]).

Ein Analogiefall zu den cis-Zimtsäuren muss bei den von Weygand[3]) untersuchten Derivaten des Benzalacetophenons (Chalkon) vorliegen, für deren Mehrheit von Formen Weygand auf Grund chemischer Beweise geometrische Isomerie anspricht. Hier treten drei bis vier isomere Formen auf, bzw. es ist für sie die genannte Zahl von Formen isoliert worden:

Schmelzpunkte der Formen von

	α	β	γ	δ
β-Methoxychalkon . . .	65	78	81	?
β-Äthoxychalkon. . . .	63	74	78	81
β-Oxychalkon	?	73	78	81
α-Brom-β-äthoxychalkon	?	65	73	76

Jedoch sind auch diese Formen zum Teil nur in Kapillarröhrchen festgestellt worden.

Die jüngste der eingangs erwähnten Arbeiten, die von Weygand und Baumgärtel[4]), wendet sich in erster Linie gegen eine von de Jong[5]) geäusserte Ansicht, der die Erscheinungen der drei cis-Zimtsäuren mit Polymorphie erklärt und damit die tatsächliche Identität der drei Formen beweisen will. Massgebend für de Jong war die Beobachtung, dass aus der trans-Zimtsäure mit jeder der drei cis-Säuren eine jeweils identische Doppelsäure entstehen soll[6]). Dabei erwähnen Weygand und Baumgärtel eine neue bei 32° schmelzende Modifikation der cis-Zimtsäuren, welche der 42°-Säure nahestehen muss. Unabhängig davon haben wir die gleiche Form beobachten können (S. 253, Anm. 2).

[1]) Meyer, J. und Pukall, Z. physik. Chem. (A) 145 (1929) 360. [2]) Leider erwies es sich bei diesen Messungen als nicht durchführbar, die Bromierung unter genau den gleichen Bedingungen (gleiche Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes) durchzuführen. [3]) Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. 62 (1929) 562 und 2603. [4]) Weygand und Baumgärtel, Ber. dtsch. chem. Ges. 65 (1932) 693. [5]) de Jong, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48 (1929) 1092 und 49 (1930) 216. [6]) Auf diese Beobachtung ist unsererseits einzugehen (S. 262).

In der vorliegenden Arbeit wählten wir zunächst zur Charakterisierung der gelösten cis-Zimtsäuren die Methode der **Dipolmomente**, die einmal eine scharfe Unterscheidungsmöglichkeit versprach, zum anderen sicherlich ein Verfahren darstellt, bei dem sekundäre Einflüsse auf die Natur der gelösten Verbindungen ausgeschlossen sind; wogegen eine solche Einwirkung uns beispielsweise bei der Bromierung im Licht in Betracht zu ziehen als möglich erscheint.

Um das Ergebnis dieser Messungen vorwegzunehmen: Die Dipolmomente der 68°-, 58° und 42°-Säuren wurden in Benzollösung mit dem Wert von $1{\cdot}12 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. völlig identisch gefunden[1]). Ebenso fielen die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen, wie solche der isothermen Destillation, der 68°- und 42°-Säuren in Bestätigung früherer Ergebnisse völlig normal aus. Trotzdem führt auch uns eine Reihe von Tatsachen, wie zum Schlusse dieser Arbeit ausgeführt wird, auf den Standpunkt, an einer Art von Isomerie für die drei cis-Zimtsäuren festzuhalten.

I. Gewinnung der drei cis-Zimtsäuren.

Für die von uns benötigten Mengen der cis-Säuren kamen wir nicht mit den Darstellungsmethoden aus, wie sie in der Literatur für die 58°- und 42°-Säure beschrieben werden. Diese führten uns wohl deshalb nicht zum Ziel, weil trotz aller Sorgfalt immer noch Keime der 68°-Säure vorlagen. Mischprodukte von den Smp. 50° bis 56°, 36° bis 48° oder 48° bis 55° traten öfters auf; bei weiterer Reinigung erwiesen sie sich als nicht stabil und lieferten Formen von den Übergangsschmelzpunkten 59° bis 68°. Es sei kurz eine Schilderung unserer präparativen Arbeit gegeben, die wenigstens in der Mehrzahl der Fälle den Erfolg verbürgte. Diese Darstellungsmethoden lehnten sich mehr oder minder an ältere Vorschriften an.

68°-Säure.

Während anfänglich durch Hydrierung der Phenylpropiolsäure nach Paal nur die 58°-Säure erhalten wurde, und aus ihr die 68°-Säure erst auf dem Weg über das Anilinsalz entstand, war späterhin auf diesem Wege — abgesehen von einem einzigen Versuch[2]) — nur noch die 68°-Säure zu erzielen. Als vorteilhaft erwies es sich, bei der Hydrierung mit kolloidalem Palladium einen Zusatz von Blutkohle (1 g je 20 g Phenylpropiolsäure) anzuwenden; es zeigten dann die Hydrie-

[1]) Als Dipolmoment für die trans-Zimtsäure in benzolischer Lösung wurden $1{\cdot}29 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. (Hass) und $1{\cdot}30^{1}$ e. s. E. (Metzner) gemessen. [2]) Vgl. S. 253 Anm. 2.

rungsprodukte eine bedeutend schwächere Gelbfärbung. In allen Fällen wurde im Anschluss hieran, aus niedrig siedendem Petroläther oder Wasser kristallisiert.

Um eine Beimengung von trans-Zimtsäure auszuschliessen, führte die Darstellung der 68°-Säure jedesmal über das Anilinsalz[1]), das aus Benzol mehrfach umkristallisiert den Smp. 82° bis 83° aufwies. Auch die Aufbewahrung der Säure für spätere Messungen erfolgte in Form des reinen Anilinsalzes.

58°-Säure.

Leider wurden die zunächst durch Hydrierung erhaltenen Mengen dieser Säure zu Umwandlungsversuchen aufgebraucht. Auf dem Wege der Impfung der geschmolzenen und unterkühlten 68°-Säure war die 58°-Säure nicht zu erzielen. Auch Belichtungsversuche mit der Quarzquecksilberlampe schafften nicht das benötigte Material.

Es wurde dann mit der etwas abgeänderten Methode von BIILMANN gearbeitet: Eine grössere Reihe von Einzelversuchen mit je 1 g reiner 68°-Säure wurden im Kölbchen bei Watteverschluss $4^1/_2$ Stunden auf 110° erhitzt; zu der noch warmen Schmelze fügte man je 10 bis 15 cm³ niedrigst siedenden Petroläther hinzu und verschloss rasch mit dem Wattebausch. Diese Kölbchen verblieben bis zur Kristallisation im Eisschrank, die meist erst nach 1 bis 2 Tagen eintrat. War der grösste Teil des Lösungsmittels verdunstet, so wurde der Rest — ohne Entfernung des Wattebausches — über Phosphorpentoxyd im Exsiccator weggedunstet. Auch so wurde nur in 40% der Fälle eine genügend stabile Säure gewonnen.

42°-Säure[2]).

Nach der verbesserten Methode wurden Mengen von 5 bis 10 g reiner 68°-Säure oder von Präparaten mit Mischschmelzpunkt in zugeschmolzenen Glasröhrchen 48 Stunden lang auf 109° (Trockenschrank mit Toluolfüllung) erhitzt. Das stark gelblich gefärbte Produkt wurde mit reichlich Wasser unter Tierkohlezusatz gekocht, und es wurde die Säure aus Wasser kristallisiert. Die erste Fraktion wurde regelmässig verworfen, da sie durch bei der höheren Temperatur entstandene trans-Säure verunreinigt sein konnte. Die zweite und dritte Fraktion wurde nach sorgfältigem Trocknen über Phosphorpentoxyd als „Säure mit Vorgeschichte" weiterverarbeitet. In Portionen zu je 1 g wurde sie nochmals in zugeschmolzenen braunen Glasröhrchen 3 bis 4 Stunden im Trockenschrank auf 109° erhitzt, worauf die nun farblose oder ganz schwach gelblich gefärbte Schmelze im Eisschrank zum Erstarren kam. Geprüft wurde durch Einhängen der verschlossenen Röhrchen in Wasser von 44°. Eine aus einem der Röhrchen mit Kapillare entnommene Probe zeigte den Smp. 36° bis 38·5°.

---

[1]) trans-Zimtsäure liefert kein Anilinsalz. [2]) Nur in einem einzigen Fall gelang es, diese Säure in einem anderen Institut und durch einen anderen Bearbeiter aus dem Hydrierungsprodukt direkt in stabiler Form zu gewinnen. Aus Petroläther entstanden gelblich gefärbte Kristallmassen vom Smp. 32° und 39° bis 40°. Die erste, inzwischen von WEYGAND und BAUMGÄRTEL (Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 695) beschriebene Form lagerte sich bei der Reinigung zu einer Säure vom Smp. 55·5° bis 57·5° um, die zweite Fraktion ergab eine reine, farblose und stabile Säure vom Smp. 39° bis 40°.

Im Gegensatz zu BILMANNS Angaben fanden wir, dass sich die 42°-Säure auf diesem Wege leichter aus der 68°-Säure als der 58°-Säure gewinnen lässt.

Für die zu den Dipolmessungen verwendeten Substanzmengen geschah das Öffnen der Röhrchen erst unter dem abgewogenen Lösungsmittel. Nun war noch festzustellen, ob die 42°-Säure während der Messung erhalten geblieben war. Isolationsversuche der Säure direkt aus der benzolischen Lösung führen zur 68°-Säure. Deshalb wurden die benzolischen Lösungen mit Sodalösung extrahiert, es wurde angesäuert und mit niedrig siedendem Petroläther (Sdp. max. 40°) ausgezogen. Die aus den verdunstenden Lösungen gewonnenen Kristalle zeigten auch bei dieser Arbeitsweise nur in einzelnen Fällen den Schmelzpunkt der 42°-Säure:

Reihe III (S. 257)

Lösung I	35·5—37·5°	Lösung VI	52—56°
II	46 —57°	VII	54—58°
III	35·5—37·5°	VIII	54—58°
IV	50 —53°	IX	54—58°
V	56 —55°		

Da aber bei der Messreihe die Punkte der Lösungen I und III tadellos sich in die Kurven der Dielektrizitätskonstanten einfügen, ist die Sicherheit der Messung von 42°-Säure genügend verbürgt.

Entsprechendes gilt für die Messreihen der 58°-Säure. Die zu den Dipolmessungen verwendeten benzolischen Lösungen wurden in gleicher Weise aufgearbeitet. Die wiedergewonnenen Präparate zeigten die folgenden Schmelzpunkte:

	Messreihe I		Messreihe II
Lösung I	56—58°	Lösung I	54—57°
II	55—57°	II	56—57°
III	57—57·5°	III	57—58°
IV	55—57·5°	IV	52—54°

Dagegen war die 68°-Säure jederzeit aus den benutzten benzolischen Lösungen regenerierbar.

II. Dipolmessungen.

Zur Messung wurde eine Schwebemethode benutzt, bei der mit einer Stimmgabel vom Kammerton *a* auf den Lautsprecher abgestimmt wurde. Der für die Messreihen I und II bei allen drei Säuren gebrauchte Messkondensator aus vergoldetem Metall (Leerkapazität etwa 40 cm) wurde zur Erhöhung der Messgenauigkeit für die Messreihen III durch einen Glaskondensator hoher Leerkapazität (etwa 200 cm bei einem Flüssigkeitsvolumen von 25 cm³) ersetzt. Als solcher Kondensator diente ein Glasgefäss mit breitem Einsatzschliff, bei dem über einem niedergeschlagenen Silberspiegel eine dicke elektrolytische Vergoldung erzeugt war. Geeicht wurde mit Benzol ($\varepsilon_{20} = 2·283$) und Hexan ($\varepsilon_{20} = 1·896$). Gearbeitet wurde mit Lösungen sorgfältigst gereinigtem Benzols. Nach dem Vorschlag

Debyes wird dem Ultrarotglied in der Verwendung des Wertes für MR_α (Debye MR_D) statt MR_∞ Rechnung getragen. Die Dichten der Lösungen wurden in kalibrierten Kölbchen zu 25 cm³ bestimmt.

68°-Säure.

Messreihe I. Smp. 67·5° bis 68° und 67° bis 68°.

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{15}	ε	MR_α	P_{12}	P_2
1	0·01006	78·76	0·8879	2·3116	26·11	26·98	68·36
2	0·0229	79·65	0·8927	2·3362	26·34	27·49	67·12
3	0·0288	80·06	0·8952	2·3482	26·44	27·74	67·42
4	0·0563	81·99	0·9055	2·4028	26·92	28·85	67·14

$P_{2\infty}$ extrapol. = 67·5; MR_α extrapol. = 43·45; $\mu = 1{\cdot}05^7 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

Messreihe II. Smp. 67° bis 68°.

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{15}	ε	P_{12}	P_2
1	0·01860	79·36	0·8914	2·3230	27·25	66·44
2	0·03597	80·57	0·8978	2·3584	27·96	67·11
3	0·03740	80·67	0·8984	2·3615	28·04	67·50
4	0·04316	81·07	0·9006	2·3687	28·21	66·03
5	0·05220	81·71	0·9040	2·3850	28·55	66·71
6	0·05730	82·06	0·9059	2·3978	28·79	66·44
7	0·07614	83·38	0·9132	2·4347	29·54	66·32
8	0·09340	84·59	0·9197	2·4678	30·22	66·30
9	0·12420	86·75	0·9314	2·5294	31·45	66·33

$P_{2\infty}$ extrapol. = 66·5; MR_α extrapol. = 43·45 (Wert aus Messreihe I); $\mu = 1{\cdot}03^5 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

Messreihe III. Smp. 66·5° bis 68° und 66° bis 67·5°.

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{20}	ε	P_{12}	P_2
1	0·01060	78·79	0·8829	2·3059	27·065	70·47
2	0·02460	79·78	0·8876	2·3326	27·645	69·20
3	0·03105	80·23	0·8901	2·3450	27·902	68·54
4	0·04644	81·31	0·8965	2·3757	28·514	67·81

$P_{2\infty}$ (extrapol.) = 70·05; MR_α (extrapol.) = 43·45 (aus Messreihe I); $\mu = 1{\cdot}12^1 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

58°-Säure.

Messreihe I. Smp. 56·5° bis 58°.

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{15}	ε	MR_α	P_{12}	P_2
1	0·0143	79·11	0·8897	2·3242	26·22	27·23	67·9
2	0·0273	80·17	0·8947	2·3499	26·44	27·75	67·4
3	0·0522	81·75	0·9041	2·4028	26·87	28·81	68·2
4	0·09787	84·95	0·9208	2·4940	27·68	30·67	67·2

$P_{2\infty}$ (extrapol.) = 67·8; MR_α (extrapol.) = 43·55; $\mu = 1{\cdot}06^2 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

Messreihe II. Smp. 57° bis 58°.

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{15}	ε	MR_α	P_{12}	P_2
1	0·01182	78·88	0·8888	2·3198	26·15	27·12	67·7
2	0·0263	79·89	0·8943	2·3482	26·41	27·70	67·0
3	0·0527	81·74	0·9043	2·4050	26·66	28·82	68·1
4	0·1050	85·40	0·9233	2·5060	27·77	30·91	67·3

$P_{2\infty}$ (extrapol.) = 67·5; MR_α (extrapol.) = 43·55; $\mu = 1·05^5 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

Messreihe III. Für I Smp. 55° bis 57° und 55° bis 57·5°; II Smp. 56° bis 58°. III 55° bis 57·5° und 53° bis 56°. IV und V Smp. 54° bis 56°, 53° bis 55°, 53° bis 56°.

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{20}	ε	P_{12}	P_2
1	0·01472	79·08	0·8836	2·3149	27·249	70·72
2	0·02257	79·63	0·8875	2·3304	27·565	69·34
3	0·03120	80·23	0·8908	2·3475	27·916	68·78
4	0·03490	80·50	0·8922	2·3494	27·993	66·53
5	0·04976	81·54	0·8979	2·3828	28·652	67·84

$P_{2\infty}$ (extrapol.) = 70·07; MR_α (extrapol.) (aus Messreihe II und III) 43·55.
$\mu = 1·12^5 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

42°-Säure.

Messreihe I[1]).

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{15}	ε	MR_α	P_{12}	P_2
1	0·01340	78·99	0·8893	2·3193	26·17	27·13	69·70
2	0·02006	79·45	0·8918	2·3328	26·29	27·40	68·52
3	0·03580	80·55	0·8979	2·3613	26·56	28·04	67·80
4	0·05345	81·79	0·9046	2·4034	26·88	28·81	68·66

$P_{2\infty}$ extrapol. = 69·20; MR_α extrapol. = 43·55; $\mu = 1·09^2 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

---

[1]) Die verwendeten Präparate waren stark gelblich gefärbt. Sie waren in allen Fällen bei der Aussentemperatur von 44° in den Ampullen geschmolzen.
Für eine allererste (0), hier mit ihren Daten nicht aufgeführte Messreihe ebenso wie für die Reihen I und II wurde die 42°-Säure nach einer älteren Methode durch längeres Erhitzen von „Säure mit Vorgeschichte" auf 115° erzielt. Dabei trat, wie sich nachträglich herausstellte, zu gewissen Anteilen eine Bildung von trans-Zimtsäure (vgl. S. 262) auf, die im Gegensatz zu den Präparaten der Messreihe III nicht entfernt wurde. Auch aus diesem Grunde ist für die 42°-Säure der Momentwert der Messreihe III derjenige, der das meiste Vertrauen verdient.
Beim Verdunsten des Petroläthers der Lösungen 0 bis II unter Verschluss mit einem Wattebausch ergaben sich Säuregemische, deren tiefstschmelzende das Intervall 42° bis 47°, deren höchstschmelzende das Intervall 58° bis 63° für den Schmelzpunkt aufwies.

Messreihe II[1]).

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{15}	ε	MR_α	P_{12}	P_2
1	0·0142	79·05	0·8899	2·3234	26·19	27·19	68·74
2	0·0250	79·80	0·8940	2·3469	26·38	27·66	69·07
3	0·0450	81·20	0·9015	2·3920	26·74	28·55	70·24
4	0·0609	82·31	0·9075	2·4213	27·01	29·15	68·69

$P_{2\infty}$ (extrapol.) = 69·0; MR_α (extrapol.) = 43·55; $\mu = 1·088 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

Messreihe III[2]).

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{20}	ε	P_{12}	P_2
1	0·01684	79·23	0·8853	2·3166	27·298	68·05
2	0·02070	79·50	0·8863	2·3272	27·512	70·65
3	0·03095	80·21	0·8908	2·3531	27·989	71·47
4	0·03403	80·43	0·8917	2·3498	27·990	67·38
5	0·03538	80·53	0·8924	2·3550	28·077	68·36
6	0·04535	81·23	0·8957	2·3763	28·519	68·92
7	0·05503	81·90	0·8995	2·4000	28·970	69·67
8	0·06334	82·48	0·9027	2·4199	29·353	70·06
9	0·07845	83·55	0·9084	2·4467	29·923	68·96

$P_{2\infty}$ (extrapol.) = 70·0; MR_α (extrapol.) = 43·52 (aus älteren Messreihen); $\mu = 1·119 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

Die Zusammenstellung der Dipolmomente für die drei cis-Zimtsäuren zeigt nur sehr wenig untereinander abweichende Werte ($\mu \cdot 10^{18}$):

[1]) Zur Messreihe II diente „Säure mit Vorgeschichte", die durch 3stündiges Erhitzen auf 115° in 42°-Säure umgewandelt wurde. Dies Präparat war farblos.

Die benzolische Lösung von etwa 21 g 42°-Säure, die für diese Messreihe Verwendung fand, wurde durch Abdestillieren vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand wurde unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkristallisiert. Auffallenderweise zeigte die erste Kristallisation (1·8 g) ein Schmelzpunktsintervall von 60° bis 90°, das sich nur auf einen Gehalt an trans-Säure hin deuten liess. Eine fraktionierte Kristallisation dieses Anteils aus niedrigsiedendem Petroläther ergab: 1. einen ungelösten Rückstand (0·4 g) vom Smp. 131°, also trans-Säure. Ferner wurden die folgenden Fraktionen mit dem angegebenen Schmelz- bzw. Auftauintervall beobachtet: 2. 0·3 g 122° bis 125°, 3. 0·2 g 70° bis 93°, 4. 0·25 g 67° bis 70°, 5. 0·5 g 64° bis 67°, 6. 0·15 g 54° bis 60°.

Nach dem S. 262 aufgeführten Auftau- und Schmelzdiagramm für das System trans-Zimtsäure—Allozimtsäure lässt sich aus diesen Einzeldaten auf einen Gesamtgehalt von 0·75 trans-Säure schliessen, die somit zu 3·5% in den 21 g Säure enthalten war.

[2]) Darstellung aus „Säure mit Vorgeschichte" durch 3- bis 4stündiges Erhitzen auf 109°. Über die Schmelzpunkte der aus Petroläther wiedergewonnenen Säure vgl. S. 254.

	68°-Säure	58°-Säure	42°-Säure
I	1·05⁷	1·06²	1·09²
II	1·03⁵	1·05⁶	1·08⁸
III	1·12¹	1·12⁵	1·11⁹

Von den einzelnen Messreihen ist den Daten der dritten Reihe deshalb besonderes Gewicht beizulegen, weil bei ihnen der eingangs erwähnte Messkondensator der Leerkapazität von etwa 200 cm Verwendung fand und die Genauigkeit gegenüber den anderen Messungen (I und II) beträchtlich steigerte. Für die 42°-Säure kommt hinzu, dass die Freiheit des Präparates von trans-Säure nur für die Messreihe III verbürgt werden kann. Demnach wird das Dipolmoment mit $\mu = 1{\cdot}12 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. identisch für alle drei cis-Zimtsäuren gefunden.

III. Molekulargewichtsbestimmungen.

Wenn auf dem Gebiete der Zimtsäuren Doppelsäuren eine Rolle spielen, wie dies DE JONG[1]) für das System trans-Zimtsäure—cis-Zimtsäure nachgewiesen zu haben meint, könnte man leicht auf die Vermutung kommen, dass eine Doppelsäurenatur auch in der Reihe der drei cis-Zimtsäuren eine Rolle spielt. Dass sie in den wässerigen Lösungen monomolekulare Natur zeigen, wies J. MEYER[2]) nach. Wir haben diese Frage für benzolische und ätherische Lösungen und solche in Dioxan zunächst für die 68°- und 42°-Säure nachgeprüft.

Die Frage nach der Molekülgrösse der 68°-Säure wurde zunächst mit der Methode der isothermen Destillation in der SIGNERschen[3]) Ausführung überprüft. Als Bezugssubstanz wurde Azobenzol gewählt, dessen Molekülgrösse SIGNER in den verschiedensten Lösungsmitteln normal fand, und für das auch kein Dipolmoment nachgewiesen werden konnte[4]). Es berechnet sich das Molekulargewicht des zu untersuchenden Stoffes (M_1, g_1, v_1) aus den Daten der Vergleichssubstanz Azobenzol (M_2, g_2, v_2):

$$M_1 = M_2 \cdot g_1 \cdot v_2 / g_2 \cdot v_1.$$

1. 68°-Säure—Azobenzol in Benzol bei 25°. Beide Lösungen $^1/_{10}$ mol. $g_1 = 0{\cdot}0746$ g, $g_2 = 0{\cdot}0455$ g.

---

[1]) DE JONG, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48** (1929) 1092 und **49** (1930) 216. [2]) MEYER, J., Z. Elektrochem. **17** (1911) 976. [3]) SIGNER, Liebigs Ann. Chem. **478** (1930) 248. [4]) BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 2574.

Tage	V_1 cm³	V_2 cm³
0	5·06	5·00
5	5·07	5·00
8	5·08	4·99
12	5·09	4·98
17	5·10	4·97

$$M_1 = 182{\cdot}1 \cdot \frac{0{\cdot}0746 \cdot 4{\cdot}97}{0{\cdot}0455 \cdot 5{\cdot}10} = 290{\cdot}9\,,$$

$$n = \frac{290{\cdot}9}{148{\cdot}1} = 1{\cdot}964\,.$$

2. 68°-Säure—Azobenzol in Äthyläther bei 25°. Beide Lösungen $^1/_2$ mol. $g_1 = 0{\cdot}3488$ g, $g_2 = 0{\cdot}4352$ g.

Tage	V_1 cm³	V_2 cm³
0	4·71	4·78
2	4·65	4·80
4	4·64	4·85
11	4·62	4·83

$$M_1 = 182{\cdot}1 \cdot \frac{0{\cdot}3488 \cdot 4{\cdot}83}{0{\cdot}4352 \cdot 4{\cdot}62} = 152{\cdot}6\,,$$

$$n = \frac{152{\cdot}6}{148{\cdot}1} = 1{\cdot}030\,.$$

Ferner wurde die Grösse des Molekulargewichtes der 68°-Säure in Dioxan[1]) nach der kryoskopischen Methode (reichsanstaltlich geeichtes BECKMANN-Thermometer, korrigiert) überprüft:

68°-Säure in Dioxan.

Gramm Substanz	Gramm Lösungs-mittel	Mol je kg Lösungs-mittel	Δ_{corr} in Grad	Molekular-gewicht	$\frac{M_{gef}}{M_{ber}} = n$
0·0538	17·342	0·021	0·103	140·4	0·948
0·1034	17·342	0·043	0·197	141·0	0·952
0·1482	19·000	0·053	0·255	142·5	0·962
0·3502	19·000	0·125	0·590	145·6	0·983
0·5002	20·710	0·163	0·772	145·8	0·984
0·5731	19·000	0·204	0·975	144·1	0·973
0·7847	19·000	0·279	1·320	145·0	0·979
1·0604	20·710	0·346	1·653	144·3	0·974
1·6126	20·710	0·526	2·511	144·5	0·971
2·1148	20·710	0·690	3·276	145·3	0·981

Es traten hier ebensowenig wie bei den folgenden Daten der 42°-Säure in Benzol und Dioxan besondere Anomalien auf: Die

[1]) Konstanten des verwendeten Dioxans: Sdp.$_{754\,mm}$ = 100·4°. Erstarrungspunkt 11·05° und 11·02°. $d_4^{20} = 1{\cdot}0329$. $n_\alpha^{20°} = 1{\cdot}42014$, $n_D^{20°} = 1{\cdot}42223$, $n_\beta^{20°} = 1{\cdot}42724$, $n_\gamma^{20°} = 1{\cdot}43153$.

Säuren erscheinen im sauerstoffhaltigen Lösungsmittel molekular gelöst, in der benzolischen Lösung, wie erwartet, bimolekular assoziiert ($n = 2$).

42°-Säure in Dioxan.

Gramm Substanz	Gramm Lösungsmittel	Mol je kg Lösungsmittel	Δ_{corr} in Grad	Molekulargewicht	$\frac{M_{gef}}{M_{ber}} = n$
0·1928	18·1232	0·072	0·346	143·3	0·968
0·5436	30·5286	0·120	0·580	143·1	0·966
0·5436	20·2820	0·181	0·860	145·2	0·980
0·4016	14·8454	0·183	0·869	145·2	0·980
1·0342	29·8744	0·234	1·098	146·9	0·992
1·0342	19·5884	0·357	1·686	146·5	0·989
2·0180	28·3632	0·480	2·243	147·8	0·998
2·0180	20·5352	0·664	3·099	147·8	0·998

42°-Säure in Benzol.

Gramm Substanz	Gramm Lösungsmittel	Mol je kg Lösungsmittel	Δ_{corr} in Grad	Molekulargewicht	$\frac{M_{gef}}{M_{ber}} = n$
0·1376	24·9378	0·037	0·104	272·2	1·838
0·1376	16·2418	0·057	0·157	276·8	1·869
1·0860	24·2256	0·303	0·797	288·5	1·948
1·0860	15·4734	0·474	1·242	289·9	1·957
2·0764	21·1056	0·664	1·767	285·6	1·928
2·0764	13·9230	1·007	2·580	296·5	2·002

IV. Die Verbrennungswärme der 42°-Säure.

Während wir auf Grund bestimmter, noch näher nachzuprüfender Beobachtungen zunächst von der Wiedergabe unserer ausgedehnten Messreihen über die Verbrennungswärmen der 68°- und 58°-Säure absehen[1]), seien die Werte für die 42°-Säure genannt, für die noch keine Literaturangaben bestehen.

Als Substanz zu den Verbrennungen der calorimetrischen Bombe wurden jeweils in Mengen von etwa 0·75 g „Säure mit Vorgeschichte" vom Smp. 58° bis 63° im Platinschälchen eingewogen und im verschlossenen Wägegläschen $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Stunden im gut eingestellten Trockenschrank auf 116° erhitzt. Nach dem Abkühlen, bei beginnender Kristallisation, wurde zur Zündung das abgewogene Baumwoll-

[1]) ROTH, W. [Z. Elektrochem. **17** (1911) 978 und **18** (1912) 99] bestimmte für die 58°-Säure 7051 cal/g, für die 68°-Säure 7075 cal/g (mit Vorbehalt). Die erstgenannte Zahl ist in dem Tabellenwerk von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH nicht erwähnt; dort findet sich nur eine ältere Angabe von 7074 cal nach STOHMANN und KLEBER (Z. physik. Chem. **10** (1892) 412).

fädchen eingesteckt, und es wurde gleichzeitig mit einer durch Erhitzen vorher „sterilisierten" Schmelzpunktskapillaren eine Probe entnommen. Der Tiegel mit Substanz wurde zurückgewogen; die Probe wurde darauf unmittelbar der Verbrennung unterworfen.

Bei einem Wasserwert des Calorimetersystems von 2731·2 cal (Eichung mit reinster Benzoesäure) ergab unsere Messreihe bei Verwendung eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Beckmann-Thermometers folgende Daten:

	Substanzmenge	$\Delta t°$	Gangkorr. 10^{-3}°	Δt korr.	Sonstige Korrektur in cal	Verbrennungswärme cal/g
1	0·7392^{8}	1·898^{4}	+14·6	1·913^{0}	19·8	7040·9
2	0·7466^{4}	1·924^{6}	+ 9·1	1·933^{7}	23·8	7043·4
3	0·7808^{8}	2·016^{4}	+ 5·9	2·022^{3}	22·7	7044·0
4	0·7702^{5}	1·980^{5}	+14·4	1·994^{9}	23·1	7043·5
5	0·7845^{6}	2·016^{4}	+14·7	2·031^{1}	23·4	7040·7

Die für die Versuche 1 bis 5 in einer Kapillaren entnommenen Proben zeigten die Schmelzpunkte:

I 38° bis 39·5°. II 37·5° bis 39°. III 38·5° bis 40°. IV 38·5° bis 40·5°. V 36° bis 37·5°.

Die Substanzen wiesen keinerlei Gelbfärbung auf.

Demnach beträgt die Verbrennungswärme der 42°-Säure bei konstantem Volumen

7042·5 ± 2·6 cal/g oder **1042·7 kcal/Mol.**

Dieser Wert liegt unerwarteterweise unterhalb der für die 68°-Säure und für die 58°-Säure genannten Verbrennungswärmen.

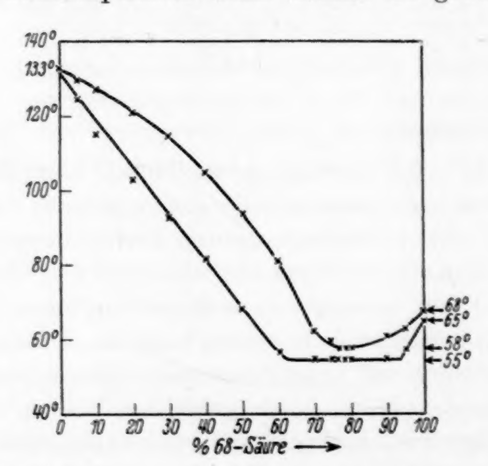
Dass bei dem Erhitzen auf 116° während $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Stunden eine wenn auch nur untergeordnete Zersetzung unter Styrolbildung eingetreten ist, erscheint nicht wahrscheinlich. Bei den zahlreichen Erhitzungsversuchen in zugeschmolzenen Glasröhrchen auf diese Temperatur wurde nie ein durch gebildetes Kohlendioxyd zurückzuführender Überdruck beobachtet. Ebensowenig wurde der typische Styrolgeruch je wahrgenommen. Ein Styrolgehalt (Sdp. = 146°, Verbrennungswärme 1046 kcal/Mol) würde auch die Verbrennungswärme der cis-Zimtsäure nicht wesentlich beeinflussen können.

Ehe die Messreihen der 68°- und 58°-Säure kontrolliert sind, erübrigt sich eine Deutung dieses zunächst nach seiner Lage merkwürdigen Wertes für innerhalb der Verbrennungswärmen der drei cis-Zimtsäuren.

V. Auftau- und Schmelzdiagramm des Systems trans-Zimtsäure—68°-Säure.

Nach de Jong[1]) soll aus der von ihm beobachteten Tatsache, dass die drei cis-Zimtsäuren mit der trans-Zimtsäure stets identische Gebilde (Doppelsäuren) liefern, entscheidend geschlossen werden, dass Polymorphie und nicht Isomorphie vorliegt. Zum gleichen Ergebnis führt ihn die Beobachtung, dass auf Einbringen der Doppelsäure in eine gesättigte Lösung der 42°-Säure, der löslichsten der drei cis-Säuren[2]) keine Kristallisation eintritt. Es soll also in dem identischen Doppelsalz nicht mehr von 68°- oder 58°-Säure geredet werden können, da keine Ausscheidung eintritt. Uns scheint wahrscheinlicher zu sein, dass Übersättigungserscheinungen vorliegen, und dass gleichzeitig Umwandlung der zugesetzten kleinen Menge der cis-Isomeren auftreten kann.

Die Beobachtungen de Jongs veranlassten uns, das Schmelz- und Auftaudiagramm des Gemisches trans-Zimtsäure—68°-Säure zu untersuchen. Das Diagramm benutzten wir, um aus der Lage des Auftau- und Schmelzpunktes einen Anhalt zu gewinnen, wieviel



[1]) de Jong, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48** (1929) 1092 und **49** (1930) 216. Vgl. hierzu Weygand und Baumgärtel, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 693.

[2]) Nach J. Meyer (Z. Elektrochem. **17** (1911) 976) beträgt die Löslichkeit der drei cis-Zimtsäuren je Liter Wasser bei 18° und 25°:

	68°-Säure	58°-Säure	42°-Säure
18°	6·88 g	7·62 g	8·95 g
25°	8·45 g	9·37 g	11·03 g

trans-Zimtsäure jeweils bei längerem Erhitzen aus der 68°-Säure gebildet wurde (S. 257).

Es handelt sich um ein typisches binäres System mit Eutektikum, dessen Lage infolge des nicht ganz scharfen Schmelzpunktes der 68°-Säure[1]) in dem Kurvenverlauf der Schmelzpunkte und dem der Auftaupunkte nicht ganz zusammenfällt.

Durch Versuche, die Herr METZNER inzwischen anstellte, und über welche späterhin eingehend berichtet werden soll, wurde festgestellt, dass die Systeme trans-Zimtsäure—58°-Säure und trans-Zimtsäure—42°-Säure gleichfalls jeweils ein einfaches Gemisch mit Eutektikum darstellen, das aber von Fall zu Fall einer anderen Zusammensetzung und einem anderen Temperaturpunkt entspricht. So zeigt beispielsweise die 58°-Säure mit trans-Zimtsäure das Eutektikum des Schmelzpunktes bei 51° und zwar in der Zusammensetzung von 86% cis-Säure an.

Aus dem aufgeführten Diagramm geht jedenfalls hervor, dass Verunreinigungen der 68°-Säure mit 26 bis 20% trans-Säure die Existenz der 58°-Säure vorspiegeln können. Anteile von trans-Säure entstehen sowohl bei längerem Erhitzen (S. 257, Anm. 1) wie beim Bestrahlen der cis-Säuren mit ultraviolettem Licht. Möglicherweise ist auch diese oder jene Angabe der Literatur über 58°-Säure auf das Auftreten eines solchen Gemisches zurückzuführen.

Ergebnis.

Fasst man sämtliche aus dem Gebiet der cis-Zimtsäuren bekannten Tatsachen zusammen, so hat die schon früher von dieser oder jener Seite geäusserte Ansicht, dass es sich im Falle der cis-Zimtsäuren um eine besondere Art der Isomerie handelt, viel für sich. Man hätte sich vorzustellen, dass die gelöste wie die in Schmelzfluss vorhandene Säure in drei, energetisch nicht allzusehr verschiedenen geometrischen Formen existiert — etwa nach Art der sogenannten Azimutisomeren —, wobei in Lösung nach der Natur des Lösungsmittels (Extreme: Petroläther und Wasser), bei den Schmelzen je nach der Temperatur die eine oder die andere Form besonders begünstigt ist[2]). Dementsprechend kann diese oder jene

[1]) Dies ist anscheinend eine allgemeine Eigenschaft der cis-Zimtsäuren, wie die verschiedenen Angaben der Literatur zeigen. [2]) Eine derartige Ansicht, welche die räumliche Anordnung der drehbaren Gruppen heranzieht und dementsprechend eine Art Rotationsisomerie ins Auge fasst, haben wir bei STUART (Molekülstruktur 1934, S. 97) wiedergefunden.

Form bei Abwesenheit von störenden Momenten (z. B. Keime) aus der Lösung oder der Schmelze wiedergewonnen werden.

Dabei kann die Vorstellung, dass die Solvation der Carboxylgruppe im Lösungsmittel Wasser und die der Phenylgruppe im Lösungsmittel Petroläther einen massgebenden Einfluss auf die Bevorzugung der einen oder der anderen sterischen Form innerhalb der cis-Zimtsäuren ausübt, vielleicht eine Handhabe zur Erklärung bieten. Während aus Wasser verhältnismässig häufig die 42°-Säure entsteht, scheint sie aus benzolischer Lösung gar nicht, aus der Lösung in Petroläther ganz selten einmal zu gewinnen zu sein[1]).

Zieht man für die beiden benachbarten Gruppen, den Phenylrest und die Carboxylgruppe, auf Grund ihres beiderseits polaren Charakters eine beschränkte Drehbarkeit in Betracht, so kann man sich drei räumlich verschiedene Gebilde vorstellen, bei deren erster Form die Carbonylgruppe in Nachbarschaft zur Ebene des Benzolringes steht, während für die zweite Form die Hydroxylgruppe diesen Platz einnimmt. Im dritten Fall würde keine dieser Gruppen in eine bevorzugte Stellung gegenüber der Ebene des Benzolringes kommen. Zu einer derartigen Anschauung führte uns die hier nur vorläufig erwähnte Beobachtung, dass die Verbrennungswärmen der 68°-Säure verschieden hoch ausfallen, wenn die Säure kürzer oder länger unter Druck steht.

Die Tatsache, dass der Energiezustand dieser drei räumlichen Formen nur wenig differiert, lässt ebenso wie für andere Konstanten der drei cis-Säuren keine nennenswerten Unterschiede der Dipolmomente erwarten, zumal diese an Gleichgewichtszuständen der Formen gemessen werden, wo nur jeweils diese oder jene Form begünstigt ist.

Die Erklärung einer reinen Polymorphieerscheinung der drei cis-Zimtsäuren meinen wir aber nach allem ablehnen zu müssen.

[1]) Freilich kann man die bevorzugte Entstehung der 42°-Säure aus Wasser ganz anders deuten: Aus diesem Lösungsmittel scheiden sich feinste Öltröpfchen aus, die zur energiereichsten Form, der 42°-Säure, erstarren. Damit steht dann aber unser Befund der Verbrennungswärme im Widerspruch.

Zur Theorie der Flotation[1]).

Von

Ian William Wark (Melbourne).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 4. 35.)

Die bekanntesten Theorien zur Erklärung des Flotationsphänomens werden kurz besprochen. Die von Wo. Ostwald aufgestellte Theorie der linearen Adsorption wird einer besonderen kritischen Betrachtung unterzogen und der vom Verfasser vertretenen, experimentell gestützten Oberflächenadsorptionstheorie gegenübergestellt. Verfasser kommt dabei zu dem Ergebnis, dass die Film-, aber nicht die Lineartheorie zur Klärung des Flotationsprozesses ausreicht.

In den letzten Jahren sind mehrere Theorien über die Wirkungsweise der als „Sammler" bezeichneten Flotationsreagenzien aufgestellt worden, die wir an anderer Stelle bereits einer Besprechung unterzogen[2]). Der Verfasser kann sich daher im folgenden darauf beschränken, diese Theorien nur insoweit zu behandeln, als sie zu der vorliegenden Diskussion unmittelbar in Beziehung stehen.

a) Oberflächenadsorptionstheorie: Die Oberflächenadsorptionstheorie besagt, dass der lösliche Sammler mittels einer polaren Gruppe oder mehrerer solcher Gruppen an der Mineraloberfläche adsorbiert wird, während seine unpolaren Gruppen sich nach aussen richten. Es wird dabei ein mehr oder weniger vollständiger Film aus Sammlermolekülen oder Sammlerionen gebildet: Bei löslichen Sammlern ist dieser monomolekular. Das Mineral erhält durch die Adsorptionsschicht eine Oberfläche, die derjenigen von Paraffin ähnlich ist.

[1]) Anmerkung des Übersetzers: Die vorliegende Arbeit wurde auf Wunsch des Verfassers von Dr. Ph. Siedler, Frankfurt-Griesheim, ins Deutsche übertragen. Sie befasst sich im wesentlichen mit den unter dem gleichen Titel in der Kolloid-Zeitschrift erschienenen Arbeiten Wo. Ostwalds*). Im Hinblick auf die weitgehende Übereinstimmung seiner eigenen Auffassung mit der in der vorliegenden Arbeit von Wark ausgesprochenen glaubt der Übersetzer von einer eigenen Veröffentlichung Abstand nehmen zu können, besonders mit Rücksicht darauf, dass die vorliegende Arbeit das zur Diskussion stehende Thema allgemeiner behandelt als seine eigene ursprünglich für eine Veröffentlichung in der Kolloidzeitschrit vorgesehene Erwiderung. [2]) Wark, I. W., Trans. Amer. electrochem. Soc. **61** (1932) 427. Cox, A. B. und Wark, I. W., J. physic. Chem. **37** (1933) 797. Wark, I. W. und Cox, A. B., J. physic. Chem. **37** (1933) 815.

*) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **68** (1934) 103; **58** (1932) 179; **60** (1932) 324.

Die Luft kann infolgedessen das Wasser von der Oberfläche verdrängen. Ein unlösliches Öl breitet sich nach derselben Theorie über die Oberfläche so aus, dass, wie bei einem Schmiermittelfilm, die polaren Gruppen mit dem Mineral in Kontakt treten und die unpolaren Gruppen sich nach aussen richten[1]). Auch in diesem Falle kann die Luft Wasser von der Oberfläche verdrängen. Dabei muss selbstverständlich eine Dreiphasengrenzkante Luft | Wasser | Mineral entstehen. Diese Theorie wurde von dem Verfasser zwar nicht zuerst ausgesprochen, aber schon in seinen ersten Beiträgen zur Theorie der Flotation angenommen[2]) und seitdem nicht verlassen.

b) Linearadsorptionstheorie: Nach der Theorie der linearen Adsorption braucht nur ein Ring von Molekülen eines löslichen Sammlers adsorbiert zu werden, um dem Kontakt Luft | Wasser | Mineral die für die Flotation nötige Stabilität zu verleihen. Die Adsorption findet also nur in der Dreiphasengrenzkante Luft | Mineral | Wasser statt. Die Anwendbarkeit dieser von Ostwald[3]) aufgestellten und von Kellermann übernommenen Theorie ist jedoch auf bestimmte lösliche Sammler beschränkt, deren Moleküle drei verschiedene Gruppen enthalten, von denen je eine das Mineral, das Wasser und die Luft anziehen: Das Molekül wird deshalb als „triphil" bezeichnet. Als Grund für die Aufrechterhaltung des Kontaktes zwischen Luft | Wasser | Mineral wird eine Beweglichkeit der adsorbierten Sammlermoleküle im Sinne von Volmer vorausgesetzt.

c) Theorie der natürlichen Flotationsfähigkeit von Mineralien: Christmann[4]), Patek[5]), Ravitz und Porter[6]) u. a. sind übereinstimmend der Ansicht, dass viele der bekannteren Mineralien auch ohne Sammlerzusatz flotieren können. Ravitz und Porter nehmen an, dass gewisse sulfidische Mineralien leicht oxydiert werden und dadurch ihre natürliche Flotierbarkeit verlieren. Die Aufgabe des Sammlers wäre es also hier, entweder die oxydierten Mineralien selbst zu flotieren oder von ihrer Oberfläche den Oxydfilm durch doppelte Umsetzung zu entfernen. Im Gegensatz dazu haben der

---

[1]) Rideal, E. K., Surface Chemistry. Cambridge 1926. S. 74, 93, 144.
[2]) Wark, I. W., Trans. Amer. electrochem. Soc. **61** (1932) 427. J. physic. Chem. **37** (1933) 623. Wark, I. W. und Cox, A. B., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. **1932**, 461.
[3]) Ostwald, Wo., **68** (1934) 103; **58** (1932) 179; **60** (1932) 324.
[4]) Christmann, L. J., Amer. Cyanamid Co., Tech. Paper **17** (1930).
[5]) Patek, J. M., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. **1934**, 564.
[6]) Ravitz, S. F. und Porter, R. R., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. **1933**, 513.

Verfasser und seine Mitarbeiter die Überzeugung gewonnen, dass sulfidische Mineralien entweder überhaupt nicht aerophil sind oder aber, dass sich ihre Oberfläche unter Wasser so rasch verändert, dass sie im Flotationsapparat schon nicht mehr als aerophil angesprochen werden kann (siehe unsere Diskussion zu[1])). REHBINDERS Feststellung, dass trockene Mineralien ohne Vorbehandlung mit einem Sammler aerophil sein können, ist für die Erforschung des angewandten Flotationsprozesses belanglos, da trockene Mineralien nicht flotiert werden.

d) Theorie der komplementären Wirkung von Sammler und Schäumer: Diese Theorie setzt wie (a) die Adsorption eines Sammlerfilmes auf dem Mineral voraus. Selbstverständlich entsteht ausserdem an der Grenzfläche Luft | Wasser ein GIBBSscher Adsorptionsfilm aus Schäumermolekülen. Das Haften des Minerals an der Luftblase wird durch einen doppelten Film von Sammler und Schäumer bewirkt. Diese zuerst von CHRISTMANN[2]) aufgestellte Theorie hat sich inzwischen als unhaltbar erwiesen. Die Schäumermoleküle müssten wegen ihrer unzweckmässigen Orientierung erst auseinandergedrängt werden, ehe eine Berührung zwischen der Luft und dem mit Sammlermolekülen überzogenen Mineral eintreten könnte[3]) (Erwiderung auf die Diskussionsbemerkung von CHRISTMANN).

e) Theorie der „nassen Flotation“: OSTWALD ist der Ansicht[4]), dass in gewissen Fällen der Sammler Wassermoleküle in den Adsorptionsfilm mit hineinnimmt, die Mineraloberfläche nicht vollkommen trocken wird und sich keine scharfe Dreiphasengrenzkante bildet. Diese Auffassung wird weiter unten einer Kritik unterzogen (vgl. S. 272).

f) Chemische Theorie der Adsorption: Von TAGGART[5]) und von GAUDIN, HAYNES und HAAS[6]) ist der Versuch gemacht worden, die oben unter (a), (d) und (e) angenommene Sammleradsorption chemischen Gesetzen unterzuordnen. Ihre Theorie beruht auf Löslichkeitsbetrachtungen. Es wird z. B. angenommen, dass die Xanthate

[1]) RAVITZ, S. F. und PORTER, R. R., Amer. Inst. min metallurg. Engr. Techn. Publ. **1933**, 513. [2]) CHRISTMANN, L. J., Amer. Cyanamid Co., Tech. Paper **17** (1930). [3]) WARK, I. W. und COX, A. B., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. **1932**, 461. [4]) OSTWALD, Wo., Kolloid-Z. **60** (1932) 335 und **68** (1934) 104. [5]) TAGGART, A. F., J. physic. Chem. **36** (1932) 130. [6]) GAUDIN, A. M., HAYNES, C. B. und HAAS, E. C., Flotation Fundamentals. Part 4. University of Utah 1930.

nur von solchen Mineralien adsorbiert werden, deren Metalle ein wasserunlösliches oder schwerlösliches Xanthat bilden. Da Kupferxanthat weniger löslich als Zinkxanthat ist, so werden Kupfermineralien leichter als Zinkmineralien mit Xanthaten zu flotieren sein. Unsere schon früher gegen diese Anschauung erhobenen Einwände[1]) werden durch neuere Arbeiten unseres Laboratoriums über die Flotation von Graphit mit Xanthaten[2]), über die Flotation sulfidischer Mineralien mit Aminen[3]) und über die Wirkung von Natriumsulfid auf oxydierte Mineralien gestützt.

Ostwald macht gleich zu Anfang seiner neuesten Arbeit für sich geltend, dass die Veröffentlichungen von Kellermann[4]), King[5]), Rehbinder und Mitarbeitern[6]) sowie von Talmud[7]) seine Auffassung stützen. Unserer Meinung nach ermöglichen aber die experimentellen Arbeiten der genannten Verfasser keine Entscheidung zwischen den beiden unter (a) und (b) genannten Theorien.

Kellermann ist im Irrtum, wenn er behauptet, der Einfluss von Flotationsgiften wie Saponin könne nur erklärt werden, wenn man zur Adlineationstheorie seine Zuflucht nehme. Substanzen, welche einen solch starren Film bilden, wie schon eine schwach konzentrierte Lösung von Saponin (Boys[8])), können den Kontakt zwischen der Luft und dem mit Sammlermolekülen bedeckten Mineral leicht verhindern[9]). Er begeht weiterhin einen Irrtum, wenn er feststellt, Ostwalds Theorie erkläre die Stabilität eines mineralisierten Schaumes zufriedenstellender als die Filmtheorie. Wenn ein einfacher Sammlerring Stabilität verleihen kann, muss dann nicht ein Sammlerfilm eine noch viel grössere Stabilität ergeben? Wird nicht, falls durch eine plötzliche Zerrung der Kontakt zerreisst, eine viel grössere Wahrscheinlichkeit für seine Wiederherstellung bestehen, wenn er an jeder Stelle der Oberfläche wieder zustande kommen kann, als wenn dies nur an einzelnen isolierten Punkten oder Linien möglich ist? Wir möchten Kellermann daran erinnern, dass Diphenyl sehr gut auf

---

[1]) Cox, A. B. und Wark, I. W., J. physic. Chem. **37** (1933) 797. [2]) Wark, I. W. und Cox, A. B., J. physic. Chem. (im Druck). [3]) Wark, E. E. und Wark, I. W., J. physic. Chem. (im Druck). [4]) Kellermann, K., Kolloid-Z. **63** (1933) 220. [5]) King, N., Kolloid-Z. **62** (1933) 343. [6]) Rehbinder, P. und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **65** (1933) 268; **66** (1934) 40; **66** (1934) 213; **68** (1934) 82. [7]) Talmud, L. D., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 91. [8]) Boys, G. V., Soap Bubbles. London 1924. S. 113. [9]) Wark, I. W. und Cox, A. B., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. **1932**, 26.

Wasser schwimmt: Genau so verhalten sich Mineralteilchen, welche mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen sind. In diesen Fällen kann kein Adlineationsring vorhanden sein: Die Oberfläche gleicht hier derjenigen, welche von der Filmtheorie für die von Sammlermolekülen umhüllten Mineralteilchen angenommen wird. Photographien, wie sie von KELLERMANN in seiner Arbeit wiedergegeben werden, sind zur Entscheidung zwischen Linear- und Filmtheorie wertlos. Nur wenn solche Photographien die Anwesenheit eines solchen monomolekularen Filmes oder Ringes auf der Mineraloberfläche tatsächlich darstellen könnten, wären sie hierzu brauchbar.

Wir können uns OSTWALDS Meinung, die Arbeit von KING stütze seine Theorie gegenüber der Theorie der Oberflächenadsorption, nicht anschliessen. KING[1]) behauptet auf Grund mikroskopischer Beobachtungen: „Die Flüssigkeit bildet anscheinend mit den Kristallen einen Benetzungswinkel. In solch einem Falle hat man es hier also mit einer Dreiphasengrenzkante und folglich mit Linearflotation zu tun." Was hätte anders beobachtet werden können? KING und OSTWALD begehen den gleichen Irrtum, wenn sie meinen, das Vorhandensein einer Dreiphasengrenzkante setze augenscheinlich das Vorliegen linearer Adsorption voraus.

Die Arbeiten REHBINDERS und seiner Mitarbeiter[2]) erweitern unsere Kenntnis vom Zustande der Mineraloberflächen unter den verschiedenartigsten Bedingungen. Diese Bedingungen entsprechen jedoch kaum den im Flotationsapparat gegebenen Voraussetzungen. REHBINDER verfolgt meist die Verdrängung von Luft an der Oberfläche vorbehandelter Mineralien durch Wasser oder andere Flüssigkeiten. Für die Flotationstechnik ist dagegen die Verdrängung von Wasser durch Luft ausschlaggebend. Bei den in unseren Laboratorien ausgeführten Arbeiten wurde das Problem deshalb auch nur in dieser Hinsicht erforscht. REHBINDER bezeichnet den Ausdruck $F_1 = \sigma_{12} \cdot \cos \Theta$ wenig glücklich mit „Flotationskraft". Besser sollte stattdessen der Ausdruck $\sigma_{12}(1 - \cos \Theta)$ benutzt werden. Denn REHBINDERS Ausdruck ergibt bei $\Theta = 90°$ — einem Winkel, bei dem die Flotation besonders günstig durchzuführen ist — eine „Flotationskraft" $F_1 = 0$, bei $\Theta = 0°$, also bei vollkommener Benetzung und damit offensichtlicher Unmöglichkeit der Flotation, aber $F_1 = 1$, also die grösste rechnerisch mögliche „Flotationskraft". Dies erscheint

[1]) KING, N., Kolloid-Z. **62** (1933) 344. [2]) REHBINDER, P. und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **65** (1933) 268; **66** (1934) 40; **66** (1934) 213; **68** (1934) 82.

nicht sinngemäss. Vielleicht ist REHBINDER eine Verwechslung der Begriffe „ausbreiten“ und „benetzen“, die durchaus nicht identisch sind[1]), unterlaufen. Es muss schliesslich betont werden, dass wir in REHBINDERS experimentellen Arbeiten nichts finden können, was der Auffassung von der Oberflächenadsorption der Sammler widerspräche.

OSTWALD nimmt auch die Arbeiten von TALMUD, SCHWAB und PIETZSCH als Stütze für seine Auffassung in Anspruch. Wenn OSTWALD diese Veröffentlichungen aber kritisch lesen wollte, so wird er kaum eine Bestätigung für seine Behauptung finden, eine „monomolekulare Adlineation“ könne eine stabile Flotation bewirken. Wir stellen die theoretische Möglichkeit der Adlineation zwar nicht in Abrede, können aber nicht glauben, dass sie eine sichere Flotation gewährleisten würde.

Im folgenden sollen die von OSTWALD als Antwort auf die Kritik von SIEDLER und WARK und COX angeführten Punkte der Reihe nach betrachtet werden.

ad 1: Genau wie OSTWALD hatten wir ursprünglich erwartet, das Verhalten von Spaltflächen und polierten Oberflächen gegenüber den bekannten Sammlern würde nicht identisch sein. Nachdem wir aber durch unsere experimentellen Ergebnisse zu dem Schluss gezwungen wurden, dass ihr Verhalten im allgemeinen identisch ist, und nachdem wir SIEDLERS Bestätigung unserer Schlüsse kennengelernt haben, finden wir es überraschend, dass OSTWALD auf Einwänden beharrt, welche im Widerspruch zu dem Experiment stehen. Er behauptet: „Es ist unwahrscheinlich, dass eine so empfindliche Grösse wie der Randwinkel nicht ebenfalls verschieden sein wird beim Vergleich natürlicher und polierter Oberflächen.“ Die folgende Zusammenstellung (Tabelle1), welche einer früheren Tabelle[2]) entnommen wurde, ist in dieser Hinsicht sehr lehrreich.

REHBINDERS Werte für Platin, geschliffen unter Benzol (141°) und unter Wasser (56°), sind in diesem Zusammenhang völlig belanglos. Niemand wird in Abrede stellen wollen, dass das Medium, welches bei der Erzeugung der Oberfläche mit dem festen Körper in Berührung steht, ausschlaggebend für ihr späteres Verhalten ist. Dies ist geradezu die Veranlassung dafür, dass wir bei unseren Arbeiten

[1]) OSTERHOF, H. J. und BARTELL, F. E., J. physic. Chem. **34** (1930) 1399.
[2]) WARK, I. W. und COX, A. B., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. **1932**, 461 (Tabelle 1).

Tabelle 1. Versuchsmaterial: Bleiglanz.

Behandlung der Oberfläche	Randwinkel bei voneinander unabhängigen Versuchen	
	in Wasser	in Xanthatlösung (25 mg K-Äthylxanthat/l H_2O)
1. Geschliffen:		
a) auf mattiertem Glas unter fliessendem Wasser	kein Randwinkel	56 58 56
b) auf mattiertem Glas unter destilliertem Wasser	„	60 58 59·5 61·5
c) auf einer geriefelten Stahlplatte unter Wasser	„	59
d) auf einer Glasplatte und mit Filtrierpapier abgewischt	„	57—60 56
e) auf einer Glasplatte und mit Leinen abgewischt	„	58 58 59·5 60 59·5 59 59
2. Mit einer Stahlklinge geschabt	„	60 60
3. Unter Wasser gespalten	„	66 56 64 62
4. Mit Leinen poliert und mit Leinen abgewischt	„	60 60 57 60 59 59
5. Auf Blei poliert	„	60 62 61

die Oberfläche des Minerals in Gegenwart von Wasser behandelt haben, wie das auch bei der technischen Flotation stets der Fall ist.

ad 2: Wenn Ostwald mit der Bezeichnung eines flotierenden Teilchens als „unbenetzbar“ ausdrücken will, dass ein bestimmter Randwinkel vorhanden ist, dass der von der Luftblase umschlossene Teil der Oberfläche trocken und die übrige Oberfläche von Wasser benetzt ist, so befinden wir uns in voller Übereinstimmung mit seiner Auffassung über die Beziehungen zwischen Flotation und Unbenetzbarkeit. Flotationsmittel, die ein Erzteilchen vollkommen „unbenetzbar“ machen ($\Theta = 180°$), gibt es nicht. Man sollte deshalb an Stelle der schlecht definierten Ausdrücke „benetzbar“ und „unbenetzbar“ den dehnbaren Begriff „hydrophob“ wählen oder sie durch den wohl definierten Ausdruck „Randwinkel“ ersetzen.

Während Ostwald es früher[1]) für erforderlich hielt, dass der Randwinkel grösser als 90° und das Teilchen praktisch unbenetzbar sein müsse, um sicher flotieren zu können, gibt er in der zur Diskussion stehenden Arbeit[2]) zu, dass auch Winkel unter 90° genügen können.

[1]) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **60** (1932) 328. [2]) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **68** (1934) 103.

Ostwald räumt[1]) auch die Möglichkeit ein, dass bei einer Erhöhung der Sammlerkonzentration ein Adsorptionsfilm von Xanthat gebildet werden könne. Er nimmt an[2]), das adsorbierte Molekül hefte sich mit der $S = C$-Gruppe an die Mineraloberfläche, die nach aussen gerichtete Oxalkylgruppe binde das Molekül an die Luft und die ungesättigte SNa-Gruppe ziehe Wassermoleküle an. Infolgedessen komme „eine nasse Flotation" zustande. Unsere Meinung ist dagegen, dass entweder die Thiocarboxylgruppe $-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\diagup S}{\diagdown S - Na}$, oder das Thiocarboxylion $-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\diagup S}{\diagdown S^-}$ den Sammler an die Erzoberfläche heften. Die einzige noch übrig bleibende Gruppe, die Oxalkylgruppe, ist nach auswärts gerichtet und erzeugt eine Oberfläche, welche der von Paraffin entspricht. Zwischen Luft und Wasser stellt sich dann ein Gleichgewicht ein, bei welchem beide mit einem Teil der Oberfläche in Berührung sind.

ad 3: Siedler[3]) hat nachgewiesen, dass der Randwinkel mit steigender Xanthatkonzentration wächst. Er sagt, dass die Adsorption oder die Adlineation — welches von beiden Phänomenen eintritt, ist für dieses Argument unwesentlich — in konzentrierten Lösungen vollständig, in verdünnten Lösungen unvollständig ist.

Die Fig. 1a und 1b zeigen schematisch den Zustand eines Adlineationsringes in verdünnten und konzentrierten Lösungen.

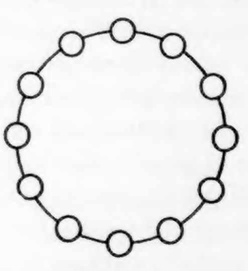


Fig. 1a.

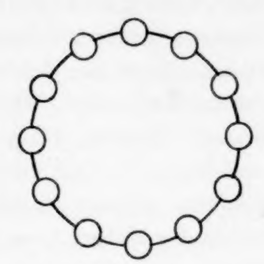


Fig. 1b.

Nimmt man an, dass in einer verdünnten Lösung der Kontakt eingetreten ist, so erhält man ein Bild entsprechend Fig. 2a (analog 1a). Wird nun, wie in dem Apparat zur Bestimmung des Randwinkels, die

[1]) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. 68 (1934) 104. [2]) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. 60 (1932) 335. [3]) Siedler, Ph., Kolloid-Z. 68 (1934) 89.

Luftblase von der Mineraloberfläche langsam weggezogen und dabei der Durchmesser des Kontaktringes verkleinert, so zeigt Fig. 2b, wie sich nach unserer Auslegung der OSTWALDschen Adlineationstheorie der Molekülring verhalten müsste. Der Randwinkel müsste also bei diesem Vorgange wachsen. Dem widerspricht aber das Experiment.



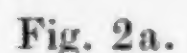


Fig. 2a.



Fig. 2b.

ad 4: Trotz der Erweiterung seiner früheren Feststellungen hat OSTWALD immer noch nicht klar gezeigt, wie ein Adlineationsring dem Luft | Wasser | Mineral-Kontakt eine genügende Stabilität verleihen kann, um den Flotationsvorgang zu ermöglichen. OSTWALD nimmt an, dass die Moleküle kurz nach ihrer Adsorption eine Beweglichkeit im Sinne von VOLMER besitzen[1]). Es muss hiergegen betont werden, dass die VOLMERsche Theorie nicht ohne Einschränkung angewandt werden darf; denn VOLMER sagt selbst[2]): "It seems that such migration ... is not in evidence in the case of ions on heteropolar crystals". OSTWALD nimmt zwar an, dass das Molekül und nicht das Ion adsorbiert wird; später zu erwähnende Versuche sprechen aber für die entgegengesetzte Auffassung[3]). Die Stabilität eines einzelnen Schaumaggregates (Erz—Luft) müsste jedenfalls am grössten sein, wenn der Kontakt Luft | Mineral | Wasser die grösste Beweglichkeit besitzt. Die VOLMERsche Theorie verlangt aber, wie OSTWALD auch selbst zugibt, nicht eine dauernde Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle. Nach kurzer Zeit hört die Wanderung auf und die Mole-

[1]) Diskussionsbemerkung des Übersetzers: OSTWALDS Bemerkungen (Kolloid-Z. 68) zu der Versuchsanordnung zu Fig. 13 in der Arbeit des Übersetzers (Kolloid-Z. 68, S. 99) sind unrichtig. Weder bei diesem noch bei dem folgenden Versuch kann von teilweiser Trocknung und erneuter Adsorption die Rede sein. Beide Versuche wurden unabhängig voneinander ausgeführt, was dem aufmerksamen Leser nicht entgehen dürfte. [2]) VOLMER, M., Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 359. [3]) WARK, I. W. und COX, A. B., J. physic. Chem. (im Druck).

küle setzen sich besonders an Kanten, Ecken und anderen aktiven Stellen der Oberfläche fest. Was wird aber geschehen, wenn die Luft | Wasser | Mineral-Kontaktlinie mit einer Gruppe von Sammlermolekülen zusammentrifft, die sich bereits festgesetzt haben? Sicher muss der Ring dann zerbrechen und das Wasser wieder über die benetzbare Oberfläche der Mineralpartikel hinwegfliessen. Infolgedessen wird die Flotation, unter der Voraussetzung der Adlineation, um so schwieriger durchführbar sein, je vollständiger die Adsorption, z. B. durch Erhöhung der Sammlerkonzentration, wird. OSTWALDS Annahme, ein an den Kanten des Minerals fixierter Ring adsorbierter Sammlermoleküle werde zu einer stabilen Flotation führen, ist eine Abschweifung von der ursprünglichen Adlineationstheorie. Die Adsorption des Sammlers an den Kanten des Minerals aus der flüssigen Phase ist ein Zweiphasengrenzeneffekt, keinesfalls ein Dreiphasenadlineationseffekt.

Es ist unmöglich, OSTWALDS Erklärung über die Bildung des für die lineare Flotation erforderlichen Ringes aus Sammlermolekülen zu folgen. Nehmen wir z. B. einmal die Beweglichkeit der Moleküle im Sinne VOLMERS an: Kann man sich dann vorstellen, dass wenige, in unregelmässigen Abständen verteilte Moleküle, die auf der Oberfläche der Luftblase und des Minerals hin und her wandern, die beiden Oberflächen zusammenhalten sollen, während sie selbst ihre Stellung im Ring noch dauernd wechseln? Kann man sich weiterhin ein Bild davon machen, wie die Wassermoleküle, welche die Oberfläche fast vollkommen bedecken, vor den wenigen Sammlermolekülen hergetrieben oder von ihnen weggestossen und so aus der Kontaktfläche hinausgedrängt werden? Kann man ferner verstehen, weshalb die Grösse dieser Kontaktfläche vom Volumen der Luft[1]) und nicht von der Zahl der verfügbaren Sammlermoleküle bestimmt wird?

Die Erklärung für das Haften der Luftblase mittels eines unbeweglichen Adlineationsringes ist aber ebenfalls nicht möglich. Die Luftblase könnte sonst nur an den festsitzenden Molekülen, z. B. an den Kanten, haften, dürfte aber, in der Mitte einer Erzfläche aufgesetzt, keinen Randwinkel zeigen. Ebenso würde dann bei Veränderung des Blasendurchmessers, z. B. durch Hochziehen oder Niederdrücken des Blasenhalters, der Randwinkel nicht erhalten bleiben können.

---

[1]) WARK, I. W., J. physic. Chem. **37** (1933) 623.

ad 5: Es dürfte lehrreich sein, die Oberfläche von Paraffin mit der eines mit Xanthat vorbehandelten Minerals zu vergleichen. Wenn eine Luftblase das Wasser von einem Teil der Paraffinoberfläche verdrängt hat, kann kein Wasserfilm auf der Oberfläche innerhalb der Luftblase zurückbleiben. Da die Oberfläche keine hydrophilen Gruppen besitzt, so ist sie in dem von OSTWALD gebrauchten Sinne „unbenetzbar". Der Randwinkel beträgt aber nur 105°[1]). Hält OSTWALD angesichts dieser Tatsache die Behauptung noch aufrecht, „unbenetzbar ist gleichbedeutend mit Randwinkel 180" und „Erzteilchen müssen nicht wie (reines) Paraffin beschaffen sein, um zu flotieren"[2])?

ad 6: OSTWALD ist zur Aufstellung seiner Theorie von der triphilen Natur löslicher Sammler von der Konstitution der Xanthate durch ein einfaches Missverständnis geführt worden. In seiner ersten und zweiten Arbeit[3]) behauptet er, das ideale Sammlermolekül müsse 1. eine metallophile, 2. eine hydrophile und 3. eine kapillaraktive Gruppe besitzen. Er nimmt an, dass das Sammlermolekül durch die kapillaraktive Gruppe an die Gasphase, durch die hydrophile Gruppe an die flüssige Phase und durch die metallophile Gruppe an das Mineral gebunden wird. Dabei ist das wichtige Prinzip übersehen worden, dass eine Gruppe des Moleküls auf mehr als eine Art von benachbarten Molekülen anziehend wirken kann. Die Kohlenwasserstoffgruppe des Paraffins z. B. ist nicht ausschliesslich aerophil, denn es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Luft und Wasser einerseits und Paraffin andererseits ein. Infolge der geringeren Affinität zu Wasser bildet sich ein grösserer Winkel in Wasser (105°) und ein kleinerer in Luft (75°) aus.

Bei OSTWALDs Versuch, die Sammlerwirkung der Mercaptane: $R{-}S{-}H$, und der Xanthate: $S{=}C\langle{}^{OR}_{SH}$ „triphil" zu erklären, tritt folgender Widerspruch auf: Bei den Mercaptanen teilt er die SH-Gruppe in ein metallophiles S und ein hydrophiles H auf, bei den Xanthaten spricht er dagegen die gleiche SH-Gruppe ungeteilt als ausschliesslich hydrophil an. Es ist aber höchst unwahrscheinlich, dass Äthylmercaptan und Äthylxanthat identische Randwinkel bilden

[1]) WARK, I. W. und COX, A. B., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. **1932**, 461. [2]) OSTWALD, WO., Kolloid-Z. **68** (1934) 107. [3]) OSTWALD, WO., Kolloid-Z. **58** (1932) 179; **60** (1932) 324.

könnten, wenn diese Erklärung ihrer Wirkungsweise richtig wäre[1]). In einer Arbeit über die Flotationsfähigkeit von Graphit[2]) zeigen WARK und COX, dass wahrscheinlich das Ion und nicht das Molekül adsorbiert wird. Wenn dies richtig ist, werden OSTWALDS triphile Moleküle zu diphilen Ionen, ehe sie adsorbiert werden.

Die Ansicht, jede Gruppe des Sammlers ziehe nur eine Phase an, nimmt OSTWALD die Möglichkeit zur Erklärung der Wirkungsweise seiner diphilen Moleküle, denn er schreibt[3]) S. 181: „Für die Ausbildung eines Filmes ist offenbar eine möglichst ausgesprochene diphile oder diaffine Beschaffenheit des Sammlers vorteilhaft". Wenn eine Gruppe nötig ist, um den Sammler an die Mineraloberfläche zu binden, wie kann dann unter Zugrundelegung von OSTWALDS Theorie die noch übrigbleibende Gruppe sowohl die Verbindung mit der Luft als auch mit dem Wasser bewirken? Wenn man, in Übereinstimmung mit OSTWALD, die Existenz diphiler Sammler zugibt, so muss man auch die Anziehungskraft der Alkylgruppe sowohl für Luft als auch für Wasser zugeben. Es ist dann keineswegs nötig, eine triphile Konstitution anzunehmen.

Während OSTWALD aus einer Arbeit von E. E. WARK und I. W. WARK[4]) eine Liste von Sammlern zitiert, deren Moleküle (aber nicht deren Ionen) als „triphil" betrachtet werden könnten, hat er unseren Hinweis auf die quaternären Ammoniumsalze nicht berücksichtigt. Tetraamylammoniumjodid ist ein ausserordentlich starker Sammler. Nach moderner Auffassung von der Wertigkeit kann er aber nicht als triphil betrachtet werden.

Auch auf folgende Weise lässt sich das Zurückweichen des Wassers und seine Verdrängung durch Luft von der behandelten Mineraloberfläche erklären: Das Wasser breitet sich über die Oberfläche aus, wenn die Adhäsionskraft grösser als die Kohäsionskraft, es zieht sich zurück, wenn die Kohäsionskraft grösser als die Adhäsionskraft ist. Die Ausbreitung oder die Zusammenziehung schreiten so lange fort, bis ein bestimmter Randwinkel erreicht ist, bei dem die Kohäsionskraft des Wassers an der Grenzkante gerade der Adhäsionskraft die Waage hält. Die Luft folgt einfach dem Wasser. Dieser Standpunkt

---

[1]) WARK, E. E. und WARK, I. W., J. physic. Chem. **37** (1933) 804. [2]) WARK, I. W. und COX, A. B., J. physic. Chem. (im Druck). [3]) OSTWALD, WO., Kolloid-Z. **58** (1932) 179. [4]) WARK, E. E. und WARK, I. W., J. physic. Chem. **37** (1933) 804.

beruht auf der Erkenntnis, dass der Randwinkel von der Art des Gases[1]) unabhängig ist.

Ostwald scheint selbst bereit zu sein, diesen Teil seiner Theorie aufzugeben, wenn er in Fig. 2a[2]) zu erklären versucht, wie ein löslicher diphiler Sammler dank seiner aerophilen Gruppe, Wasser daran hindern könnte, über ihn hinwegzufliessen.

ad 7: Ostwald ist im Irrtum, wenn er Siedler auf „irgendein elementares Physik-Lehrbuch" hinweisen zu müssen glaubt, damit er sich überzeugen könne, dass der Begriff der Oberflächenspannung eine Eigenschaft der Grenzkante und nicht der Oberflächen ist, welche sich in dieser Linie treffen. Die gegenteilige Ansicht, wonach die Oberflächenspannung (pro Längeneinheit) lediglich als eine zweckmässige mathematische Abstraktion, und die Oberflächenenergie (pro Flächeneinheit) als die fundamentale Eigenschaft der Oberfläche zu betrachten ist, hat viele Anhänger. Adam[3]) z. B. schreibt: „Die Oberflächenspannung existiert nicht als physikalische Realität; sie ist nur das mathematische Äquivalent der freien Oberflächenenergie." Diese Ansicht kehrt in seinen Arbeiten immer wieder. Wenn es auch hier nicht am Platze ist, den philosophischen Wert der beiden Theorien zu erörtern, so muss doch zugegeben werden, dass Siedler sich in bezug auf seine Ansicht in guter Gesellschaft befindet.

Während Ostwalds Theorie der linearen Flotation nur gültig sein kann, wenn auch seine Anschauung von der Oberflächenspannung richtig ist, behält unsere Auffassung von der Flotation für beide Definitionen der Oberflächenspannung ihre Gültigkeit.

Die Thermodynamik sagt über dieses Gebiet nicht so wenig aus, wie Ostwald meint. Da sie die Schätzung gewisser Energiebeziehungen erlaubt, so hat sie es ermöglicht, die Divergenz der beiden Theorien klarzustellen. Ostwald sagt selbst, nachdem er die Anwendungsmöglichkeit thermodynamischer Prinzipien auf seine Lineartheorie in Betracht gezogen hat:

a) „Nur die in der physikalischen Schnittlinie vorhandene Molekularstruktur ist ausschlaggebend für die Grösse des Winkels."

b) „Die Youngsche Benetzungsgleichung gilt nur für die Verhältnisse in der Dreiphasenkante, aber nicht ohne weiteres für die Oberfläche rechts, links oder oberhalb der Schnittlinien."

---

[1]) Wark, I. W. und Cox, A. B., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. 1932, 461. [2]) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. 68 (1934) 103. [3]) Adam, N. K., The Physics and Chemistry of Surfaces. Oxford 1930. S. 6.

Aus diesen beiden Annahmen ergibt sich unmittelbar die Folgerung:

c) Die molekulare Struktur der physikalischen Grenzlinie bestimmt ausschliesslich die Grösse der Grenzflächenspannung der drei Oberflächen, welche sich in dieser Grenzlinie treffen.

Es wäre wertvoll gewesen, wenn Ostwald genau definiert hätte, was unter Randwinkel und Oberflächenspannung innerhalb des kleinen Bereiches, in welchem er die Youngsche Gleichung als gültig ansieht, zu verstehen ist. Dieser Bereich dürfte kaum gross genug sein, um Oberflächen zu umfassen, auf welche die gebräuchlichen Begriffe von Oberflächenspannung und Randwinkel anwendbar sind.

Es ist leicht zu zeigen, dass das, was man als „Oberflächenspannung" zu bezeichnen pflegt, im allgemeinen nicht von der molekularen Anordnung in der Begrenzungslinie der Oberfläche beeinflusst wird. Da die gebräuchlichen statischen Methoden zur Messung der Oberflächenspannung alle die Bildung einer Dreiphasengrenzkante Flüssigkeit | Luft | Fester Körper voraussetzen, können sie nichts darüber aussagen, ob die Oberflächenspannung ihren Sitz nur in dieser Grenzlinie hat. Die dynamischen Methoden (schwingende Flüssigkeitsstrahlen, schwingende Tropfen, Kapillarwellen usw.) liefern aber die gleichen Werte für die Oberflächenspannung, wie die statischen Methoden[1]), obwohl der Kontakt mit festen Körpern bei ihnen keine Rolle spielt[1]). Die Oberflächenspannung, wie sie gewöhnlich definiert und gemessen wird, ist also eine Eigenschaft der gesamten Oberfläche: Sie wird nicht durch die molekularen Verhältnisse an ihrer Begrenzungslinie bestimmt. Daraus ist also zu schliessen, dass die statischen Methoden, obgleich sie auf dem Kontakt mit einem festen Körper beruhen, tatsächlich eine Eigenschaft der gesamten Oberfläche zu messen gestatten.

Würde die Messung der Oberflächenspannung durch die Gegenwart eines Fadens fremder Moleküle in der Grenzkante, wie ihn Ostwald beschreibt, beeinflusst werden? Solche Verhältnisse an der Grenzkante könnten sich wohl auf die statischen Methoden, aber nicht auf die Messung mit Hilfe von Kapillarwellen auswirken. Folgt man Ostwalds Auffassung von der Oberflächenspannung, so muss man sich ein Bindeglied von Sammlermolekülen zwischen der Grenzfläche Luft | Wasser und der festen Oberfläche vorstellen. Wenn

[1]) Freundlich, H., Colloid and Capillary Chemistry. London 1926. S. 27.

dieses Bindeglied schwächer ist als die Oberflächenspannung der Hauptgrenzfläche, so wird es den Wert der „Oberflächenspannung" bestimmen, wenn dieser mittels der Blasendruckmethode oder der Methode der Steighöhenmessung in Kapillaren bestimmt wird. Der gefundene Wert kann in diesem Falle nicht als die wirkliche Oberflächenspannung der Hauptgrenzfläche, sondern nur als ein Mass für die Stärke des molekularen Bindegliedes betrachtet werden. Für eine solche Kraft würde der Ausdruck „Oberflächenspannung" eine falsche Bezeichnung sein. Besser wäre es, sie „Übergangsspannung" oder „Zwischenmolekulare Spannung" zu nennen. Wenn dagegen das Bindeglied stärker als die wahre Oberflächenspannung ist, so wird die statische Methode den üblichen Wert ergeben. Wahrscheinlich hat OSTWALD diese „Übergangsspannung" im Sinne, wenn er sagt, die YOUNGsche Gleichung beziehe sich auf die Dreiphasengrenzkante[1]).

Es ist weiterhin lehrreich, die verschiedenen Ansichten über den Vorgang der Ausbreitung zu vergleichen, die sich aus der Adsorptions- und der Adlineationstheorie ergeben:

1. Adsorptionstheorie [vgl. (a) S. 265]. Nimmt man an, dass sich die Längeneinheit der Grenzkante Luft | Wasser | Mineral um 1 cm über die Oberfläche hin verschiebt, so ist die Abnahme der freien Oberflächenenergie

$$\Delta F = T_{\text{Luft}\,|\,\text{fest}} - T_{\text{fest}\,|\,\text{Wasser}}$$

und entspricht nach der YOUNGschen Gleichung

$$T_{\text{Wasser}\,|\,\text{Luft}} \cdot \cos\Theta,$$

wobei der Θ der Randwinkel ist.

2. Adlineationstheorie. Da sich die Reihe der Moleküle lediglich von einer Stellung an der Oberfläche in eine andere bewegt hat, wird sich ihr Energieinhalt nicht verändern. Aber wie bei 1. wird eine Abnahme der freien Energie

$$\Delta F = T_{\text{Luft}\,|\,\text{fest}} - T_{\text{fest}\,|\,\text{Wasser}}$$

eintreten. Da nun OSTWALD annimmt, dass der Sammler weder eine Veränderung der Luft | Mineral-Grenzfläche noch der Mineral | Wasser-Grenzfläche bewirkt, so müssten $T_{\text{Luft}\,|\,\text{fest}}$ und $T_{\text{fest}\,|\,\text{Wasser}}$ unabhängig von der Natur des Sammlers und damit auch unabhängig vom Randwinkel sein. Das Gleiche gilt für ΔF. Wenn

$$T_{\text{Luft}\,|\,\text{fest}} - T_{\text{fest}\,|\,\text{Wasser}} = T_{\text{Wasser}\,|\,\text{Luft}} \cdot \cos\Theta$$

---

[1]) OSTWALD, WO., Kolloid-Z. 68 (1934) 107.

ist, d. h., wenn die YOUNGsche Gleichung gilt, so kann ΔF nicht unabhängig von Θ sein. Deshalb muss OSTWALD die Anwendbarkeit der YOUNGschen Gleichung verneinen.

Kann OSTWALD aber mit Recht die Anwendbarkeit der YOUNGschen Gleichung auf dieses Problem ablehnen? Betrachtet man das Gleichgewicht eines Teilstückes des Systems, und zwar das der Längeneinheit einer Linie, welche aus adsorbierten Sammlermolekülen besteht, mit allen Luft- und Wassermolekülen innerhalb des Übergangsgebietes, so ergibt sich für die Resultante der horizontalen Kräfte, welche auf dieses System einwirken die Beziehung

$$T_{\text{Luft}\,|\,\text{fest}} - T_{\text{fest}\,|\,\text{Wasser}} - T_{\text{Wasser}\,|\,\text{Luft}} \cdot \cos \Theta.$$

Wenn das System im Gleichgewicht ist, so muss die Resultante in jeder Richtung $= 0$ sein. Die YOUNGsche Gleichung muss daher auf diesen Fall anwendbar sein. Es ist dabei zu beachten, dass der Winkel θ in dieser Gleichung der tatsächlich gemessene Wert und nicht der hypothetische Winkel Θ' ist, der von OSTWALD innerhalb des Systems angenommen wird, das hier als Ganzes betrachtet wurde.

Bei der Diskussion der Stabilität einer weiteren Phase an der Linie, in welcher sich drei Oberflächen von verschiedener Beschaffenheit treffen, zeigt WILLARD GIBBS[1]), dass das Gleichgewicht der neuen Phase keinerlei Änderung in der Lage der drei ursprünglichen Oberflächen bewirkt. Wenn die YOUNGsche Gleichung für jene Oberflächen vor der Einführung der neuen Phase galt, so muss sie auch nach deren Einführung ihre Gültigkeit behalten.

Treffen auf einer homogenen, festen und ebenen Fläche zwei diese nicht völlig benetzende Flüssigkeiten ($\Theta > 0°$) unter Bildung eines bestimmten Randwinkels zusammen, so ist dieser gegen Verschiebungen der Grenzlinie indifferent. Benetzt aber die eine Flüssigkeit die reine feste Fläche, bildet also mit ihr den Randwinkel 0°, und denkt man sich die Dreiphasen-Grenzkante mit Sammlermolekülen besetzt, welche die Bildung eines endlichen Randwinkels bewirken sollen, so ist in keinem Falle der normale indifferente Gleichgewichtszustand denkbar. Denn, falls die Kette der Sammlermoleküle beweglich ist, so wird sie von der Flüssigkeit, welche die reine feste Fläche benetzt, vor sich hergeschoben, bis die ganze Fläche benetzt ist. Es kommt infolgedessen gar nicht zur Ausbildung des richtigen Randwinkels. Ist die Kette der Sammlermoleküle aber fest, so ist das Gleich-

[1]) GIBBS, W., Collected Works. New York 1928. Bd. 1, S. 290.

gewicht nicht indifferent, sondern labil, und es existiert ausserdem ein stabiler Gleichgewichtszustand, in den das System natürlich übergeht, nämlich die vollständige Benetzung der festen Fläche zu beiden Seiten der Grenzlinie durch die eine Flüssigkeit. Wenn die zweite Flüssigkeit (oder das Gas) aber nur noch an der monomolekularen Sammlerkette adhäriert, so genügt natürlich eine verschwindend kleine Arbeit zur Ablösung.

OSTWALDS Behauptung, „nicht jede Flüssigkeit die auf Bleiglanz einen Winkel von 60° ausbildet, ist ein Sammler", ist überraschend. Kann auch nur ein Beispiel dafür angeführt werden, dass, falls sich an einer Bleiglanzfläche ein Randwinkel von 60° ausbildet, die Filmflotation so behandelter Bleiglanzteilchen unmöglich ist? Sollte das der Fall sein, dann ist die Grundlage der Arbeiten sowohl von REHBINDER als auch von TAGGART, TAYLOR und INCE[1]), COX und WARK, SIEDLER, sowie von SHEPARD[2]) unrichtig. Die Grundlage der Arbeiten aller dieser Forscher ist die Forderung, dass ein Mineralteilchen, welches flotieren soll, mit einer Luft | Wasser-Grenzfläche einen bestimmten endlichen Randwinkel bilden muss, und umgekehrt, dass, wenn ein solcher bestimmter endlicher Winkel sich ausbilden kann, Mineralteilchen von entsprechender Grösse flotieren können.

Wir schlagen im Zusammenhang mit der Behandlung der physikalischen Gesichtspunkte der Flotationstheorie vor, die herkömmliche Art des Schemas, an welcher OSTWALD[3]) in den Fig. 2, 3 und 4 festhält, aufzugeben. Diese Schemata geben keinen Hinweis auf die Kräfte, welche das Gewicht des Teilchens tragen. Feste Körper von grösserem spez. Gewicht als Wasser schwimmen in einer Einbuchtung der Oberfläche, und wie EDSER[4]) gezeigt hat, wird der grösste Teil des Gewichtes einer Partikel durch den Auftrieb infolge der Wasserverdrängung, einschliesslich der durch Meniscusbildung entstehenden Einbuchtung der Flüssigkeitsoberfläche getragen.

Deshalb genügt es nicht, zur Erklärung für das Schwimmen einer Nadel, lediglich nur die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten zu betrachten. Auch eine Zinkplatte von 10×12 cm Fläche, welche 20 g wiegt, schwimmt leicht auf Wasser, wenn man sie mit einem Fettfilm überzogen hat, und man sieht dabei, dass sie in einer Einbuchtung der

[1]) TAGGART, A. F., TAYLOR, T. C. und INCE, C. R., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. **1929**, 204. [2]) SHEPARD, O. C., Min. & Metallurgy **13** (1932) 282. [3]) OSTWALD, WO., Kolloid-Z. **68** (1934) 103. [4]) EDSER, E., Brit. Assn. Repts. on Colloid Chemistry **4** (1922) 263.

Oberfläche ruht. Die Platte kann ausserdem noch bis zu 30 g zusätzliches Gewicht tragen. Dadurch wird die Einbuchtung der Oberfläche vertieft. Die Grösse der Oberflächenspannung bestimmt die Gestalt der Oberfläche und hindert die Flüssigkeit daran, über die Platte hinweg zu fliessen, bis sie so tief eingesunken ist, dass der wahre Randwinkel nicht mehr aufrechterhalten werden kann[1]). Wendet man statt Wasser Alkohol an, so ist nicht dessen relativ niedrige Oberflächenspannung die Ursache dafür, dass er die Nadel nicht zu tragen vermag, sondern vor allem seine Eigenschaft, die gefettete Nadel zu benetzen. Eine sorgfältig gereinigte, also von Wasser benetzbare Nadel, wird auch auf Wasser nicht schwimmen. Dagegen wird eine gefettete Nadel auf einer gesättigten Lösung von Terpineol (Oberflächenspannung 40) oder auf einer konzentrierten Lösung von Saponin schwimmen, obwohl beide eine viel niedrigere Oberflächenspannung als reines Wasser besitzen.

Wenn auch OSTWALDS Fig. 7 (c. 4)[2]) und 2a[3]) zugegebenermassen nur schematische Skizzen sind, so sind sie nichtsdestoweniger irreführend. Bei der Darstellung eines Randwinkels von 60° ragen dort die Teilchen aus der Wasseroberfläche heraus. Der grundlegende Irrtum eines solchen Schemas liegt in der willkürlichen Art der Wiedergabe des Randwinkels von 60°. Unter einem Randwinkel von 60° versteht man, dass die Luft | Wasser-Grenzfläche mit einer ebenen Oberfläche des Körpers einen Winkel von 60°, unter Wasser gemessen, bildet. Der entsprechende in Luft gemessene Winkel ist 120°. Beide Winkel werden nicht unverändert bleiben, wenn der Kontakt in einer Kante statt in einer ebenen Oberfläche betrachtet wird. Solange nicht tatsächliche Randwinkelmessungen unter solchen Bedingungen vorliegen, ziehen wir es vor, die Betrachtungsweise so zu wählen, dass die Kanten abgerundet sind (wie es KELLERMANN in anderem Zusammenhang vorgeschlagen hat) und dass der Kontakt an einem solch kleinen Teil der behandelten Oberfläche eingetreten ist, dass dieser als eben betrachtet werden kann.

ad 8: Der Inhalt dieses Abschnittes ist schon unter 2, 5 und 7 diskutiert worden.

ad 9: Durch ein Zitat aus der Arbeit von WARK und COX hat OSTWALD unserer Auffassung von der „Benetzbarkeit“ (wettability)

---

[1]) WARK, E. E. und WARK, I. W., J. physic. Chem. **37** (1933) 299, Fig. 9.
[2]) OSTWALD, WO., Kolloid-Z. **60** (1932) 324. [3]) OSTWALD, WO., Kolloid-Z. **68** (1934) 103.

dadurch falsch wiedergegeben, dass er den unmittelbar folgenden Satz weggelassen hat. Er behauptet sogar, dass bei den Diskussionsbemerkungen zu unserer Arbeit[1]) eine mangelnde Übereinstimmung hinsichtlich der Bedeutung der Begriffe „Benetzbarkeit“ und „Unbenetzbarkeit“ geherrscht habe. Diese Übereinstimmung fehlte aber durchaus nicht. Nur OSTWALD hat unserer Auffassung von der „Benetzbarkeit“ in Frage gestellt. Der von ihm angezogene Satz lautete vollständig folgendermassen: „Wenn der Randwinkel innerhalb von Wasser gemessen gleich 0 ist, so findet keine Benetzung (Adhäsion) durch Luft statt. Wenn er 180° beträgt, so ist die ‚Benetzung‘ durch Luft vollständig. Der Ausdruck ‚Benetzung durch Luft‘ (wetting by air) mag etwas sonderbar klingen, aber er ist einfach eine erweiterte Anwendung des Ausdruckes, der gewöhnlich bei Öl und anderen Agentien gebraucht wird ... Es gibt wohl kein anderes Wort, welches ihn befriedigend ersetzen könnte.“ Wo das Wort „Benetzen“ ohne nähere Bezeichnung verwendet worden ist, verstanden wir darunter „Benetzen“ durch Wasser. Wo der Ausdruck „Benetzung durch Luft“ gebraucht wurde, war seine Bedeutung klar. Bei der Messung des Randwinkels in Wasser sind wir der üblichen Praxis gefolgt: OSTWALDS Vorwurf der Willkür ist deshalb nicht gerechtfertigt.

ad 10: Die unter 7 an den schematischen Skizzen geübte Kritik ist hier ebenfalls am Platze.

Des Verfassers Auffassungen von dem Vorgang der Flotation sind während der Beschäftigung mit Arbeiten entstanden, welche für folgende Gesellschaften durchgeführt wurden: Broken Hill South Ltd., North Broken Hill Ltd., Zinc Corporation Ltd., Electrolytic Zinc Co. of Australasia Ltd., Mount Lyell Mining and Railway Co. Ltd. und die Burma Corporation Ltd.

Den Herren H. HEY und A. B. COX ist der Verfasser für ihre Mitarbeit bei der Entwicklung der Gedanken, welche in der vorliegenden Schrift dargelegt sind, zu Dank verpflichtet.

[1]) WARK, I. W. und COX, A. B., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. 1932, 461.

Department of Chemistry University of Melbourne.
29. November 1934.

Eine elektrochemische Untersuchung von festen Cadmium—Antimon-Legierungen.

Von

Arne Ölander

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 4. 35.)

Die Elektrodenpotentiale von Cadmium—Antimon-Legierungen wurden bei höheren Temperaturen gemessen. Die stabile intermediäre Phase *CdSb* zeigte ein Homogenitätsgebiet zwischen 500 und 505 Atompromille *Cd*. Die thermodynamischen Grössen der Bildung dieser Verbindung wurden berechnet, ebenso der Unordnungsgrad des Kristallgitters. — Eine Tabelle über den statistischen Term der Temperaturkoeffizienten der Potentiale bei verschiedenen Unordnungsgraden wurde gegeben. — Die Unordnung muss mit der Temperatur stetig zunehmen. — Die bisher gemessenen Unordnungsgrade in Kristallgittern wurden zusammengestellt.

Die Cadmium—Antimon-Legierungen wurden von Treitschke[1]), Kurnakow und Konstantinow[2]) und neuerdings von Abel, Redlich und Adler[3]) thermisch untersucht. Sie fanden, dass diese zwei Metalle zwei Verbindungen bildeten, eine instabile von der Formel Cd_3Sb_2 und eine stabile von der Formel *CdSb*.

Diese zwei Phasen wurden von Halla und Adler[4]) röntgenographisch untersucht.

Die vorliegende Mitteilung berichtet über die Messung der Elektrodenpotentiale dieser Legierungen, welche bei höherer Temperatur untersucht wurden, wo man erwarten konnte, dass die Polarisation zu vernachlässigen ist, wegen der erhöhten Beweglichkeit der Atome. Die Messungen geschahen in einem mit ein wenig Cadmiumacetat versetzten Elektrolyten von geschmolzenem Natrium-Kaliumacetat, und zwar zwischen den Temperaturen 240° bis 290° C. Oberhalb dieser Temperatur wird der Elektrolyt unter Kohleabscheidung zersetzt, während er bei 233° erstarrt.

Die Elektroden wurden durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle in evakuierten Glasröhren hergestellt. Teils wurden davon Stäbchen in Röhren von 3 mm Lumen gegossen, da aber diese Legie-

---

1) Treitschke, Z. anorg. allg. Chem. **50** (1906) 217. 2) Kurnakow und Konstantinow, Z. anorg. allg. Chem. **58** (1908) 12. 3) Abel, Redlich und Adler, Z. anorg. allg. Chem. **174** (1928) 257. 4) Halla und Adler, Z. anorg. allg. Chem. **185** (1929) 184.

rungen sehr spröde sind, und es zuweilen schwierig war, die Stäbchen aus den Röhren herauszunehmen, liess man später die Legierung ganz einfach in weiteren, wagerecht gehaltenen Röhren erstarren, wodurch einige Zentimeter lange Stäbchen von etwa 3×6 mm Dicke entstanden. Diese wurden an kurze Platindrähte gelötet, die in Glasröhren eingeschmolzen waren. Die letzteren enthielten die Stromableitungen. In jedem Versuch tauchten vier Legierungselektroden und ein Cadmiumstab in den Elektrolyt. Die Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

Die Potentiale wurden wie früher[1]) mit einem Kompensationsapparat gemessen, wobei eine Elektronenröhrenbrücke als Nullpunktsinstrument verwendet wurde. Sind die Elektroden so lang, dass sie nicht überall dieselbe Temperatur haben, muss man für die Thermokräfte eine Korrektion einführen; bei dieser Untersuchung waren sie immer so kurz, dass diese vernachlässigt werden konnte.

Nach dem Aufbau der Zelle wurde sie 15 Stunden oder mehr stehen gelassen, ehe die Potentiale gemessen wurden, damit die Elektroden Zeit hatten, sich zu stabilisieren. Nach dieser Zeit wurden etwa 16 Potentialbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Die Potentiale waren bei den Temperaturveränderungen gut reproduzierbar, die mittlere Abweichung der einzelnen Messwerte von der Mittellinie betrug bei den antimonreicheren Legierungen etwa 0·3 mV, bei den cadmiumreicheren noch weniger.

Nur die Elektroden des Versuches 8 waren etwas unregelmässig und die angegebenen Werte deshalb etwas unsicherer. Einige andere Elektroden der Zusammensetzung *CdSb* mussten wegen ihrer Unregelmässigkeit verworfen werden.

Die Zusammensetzungen sind als Atompromille Cadmium angegeben. Von den zweiphasigen Legierungen wird nur die Einwaage angegeben, die einphasigen Legierungen wurden daneben analysiert. Nach dem Versuch wurde das eingetauchte Ende der Elektroden abgebrochen und gewaschen. Das Metall löste sich sehr langsam in kochender konzentrierter Schwefelsäure, viel langsamer als reines Antimon. Deshalb wurde das gewogene Stückchen zunächst in geschmolzenem Kaliumbisulfat zersetzt und die Auflösung in kochende konzentrierte Schwefelsäure vollendet. Nach Verdünnen mit Wasser und Salzsäure wurde das Antimon mit Kaliumbromat titriert.

---

[1]) Siehe z. B. Z. physik Chem. (A) **168** (1934) 275.

Tabelle 1.

Versuch	Atom-$^0/_{00}$ *Cd*		$E_{250°}$ mV	$dE:dT$ μV/Grad
Potential des Elements $Cd \mid (Na, K, Cd)OCOCH_3 \mid Cd + CdSb$.				
2	865		0·0	−2
2	765		0·1	−3
1	620		0·0	−1
6	595		0·6	−11
5	545		0·1	−11
2	510		0·2	−8
Potential des Elements $Cd \mid (Na, K, Cd)OCOCH_3 \mid CdSb$.				
	Einwaage	Analyse		
8	500	505	3·5	−11
8	502	505	4·3	−28
4	498	499	62·6	−45
3	490	495	64·6	−63
5	495	494	65·0	−74
5	495	499	65·3	−66
3	500	503	65·8	−97
6	490	492	68·0	−96
4	495	495	68·2	−122
4	500	502	68·6	−126
Potential des Elements $Cd \mid (Na, K, Cd)OCOCH_3 \mid CdSb + Sb$.				
6	490		64·0	−29
1	470		63·8	−34
3	420		63·6	−36
6	370		63·7	−29
7	370		63·8	−28
7	320		64·1	−29
7	215		64·5	−34
7	160		64·6	−42
		Mittelwert	64·0	−32

Diejenigen Elektroden, die mehr als 50% Cadmium enthalten, zeigen alle sehr kleine Potentiale gegen das reine Cadmium. Dies bestätigt, dass die Löslichkeit von Antimon im festen Cadmium sehr klein ist, und dass diese Legierungen aus *Cd* und *CdSb* bestehen. Dagegen machte sich die instabile Verbindung Cd_3Sb_2 nicht bemerkbar.

Die Legierungen mit weniger als 50% Cadmium zeigen ein konstantes Potential, wie von diesen zweiphasigen Legierungen zu erwarten ist. Nahe 50% finden wir aber variierende Potentiale und noch mehr variierende Temperaturkoeffizienten. Sie sind in der Tabelle nach steigenden Potentialen aufgeführt.

Die letzten von diesen einphasigen Legierungen sind offenbar mit Antimon übersättigt, da sie bei der Versuchstemperatur ein grösseres Potential zeigen, als die Zweiphasenlegierungen $CdSb + Sb$. Bei höherer Temperatur dagegen sind sie stabil, hier wird ihre Potential wegen des grossen Temperaturkoeffizienten unter dasjenige der Zweiphasenlegierung sinken. Das stabile Existenzgebiet dieser Phase erstreckt sich somit bei höherer Temperatur etwas weiter nach der Antimonseite. Doch ist die Grösse des Homogenitätsgebietes hier viel kleiner als es bei den intermetallischen Verbindungen oft der Fall ist.

Die gefundenen Zusammensetzungen variieren recht unregelmässig mit dem Potential. Offenbar ist die Bruttozusammensetzung nicht für das Potential massgebend, vielmehr scheint es, dass die Zusammensetzung der potentialbestimmenden Oberflächenschicht einige Promille von der durchschnittlichen, durch Analyse gefundenen Zusammensetzung verschieden sein kann. Die Zusammensetzung aller Elektroden mit hohen Potentialen variierten zwischen 492 und 504 Atompromille Cadmium mit dem Mittelwert 500‰. Hierbei sind auch vier Elektroden mitberücksichtigt, die wegen ihrer schlechten Reproduzierbarkeit bei den Temperaturänderungen nicht in der Tabelle mitgeteilt sind, die aber ähnliche Potentiale und Koeffizienten hatten. Die Legierungen von Versuch 8, die niedrige Potentiale gaben, sowie sechs andere Elektroden, die auch kleine Potentiale gaben, wegen ihrer Unregelmässigkeit aber verworfen wurden, gaben Zusammensetzungen, die zwischen 503 und 508‰ lagen, mit dem Mittelwert 505‰. Es scheint somit, dass die Breite des Homogenitätsgebietes von der Grössenordnung 5‰ ist, und zwar erstreckt es sich etwa von 500‰ bis 505‰ Cadmium.

Bei den früheren Untersuchungen über Elektrodenpotentiale von Legierungen war es oft möglich, aus dem Zusammenhang der Temperaturkoeffizienten mit der Zusammensetzung der Elektroden den Unordnungsgrad im Kristallgitter zu berechnen. Dies ist hier nicht ohne weiteres möglich, weil wir nicht für jede Elektrode eine zuverlässige Kenntnis ihrer Zusammensetzung besitzen. Wir können sicherlich nicht annehmen, dass das Potential etwa eine lineare Funktion der Zusammensetzung sei und so aus dem Potential die Zusammensetzung einfach schätzen. Denn wir können erwarten, dass das Kristallgitter bei der Zusammensetzung $CdSb$ geordnet aufgebaut ist, und das Potential wird dann hier einen Inflexionspunkt besitzen, um so ausgesprochener, je besser die Ordnung ist.

WAGNER und SCHOTTKY haben eine Formel hergeleitet[1]) für das chemische Potential einer Komponente im geordneten Kristallgitter. Auf das vorliegende Problem angewandt, lautet diese Formel:

$$E = E_{n=1/2} + {}^1/_2 \frac{RT}{2F} \ln\left[\sqrt{1+\left(\frac{n-{}^1/_2}{\beta}\right)^2} - \frac{n-{}^1/_2}{\beta}\right],$$

wo E das gemessene Potential, n der Cadmiumgehalt und β die Zahl aller fehlplazierten Atome bei der Zusammensetzung $n = {}^1/_2$, durch die Gesamtzahl der Gitterplätze dividiert, bedeuten. Ich nannte in meinen früheren Mitteilungen diese Grösse β Unordnungsgrad, WAGNER und SCHOTTKY benutzen statt dessen die Grösse $\beta/2 = \alpha$ als Parameter.

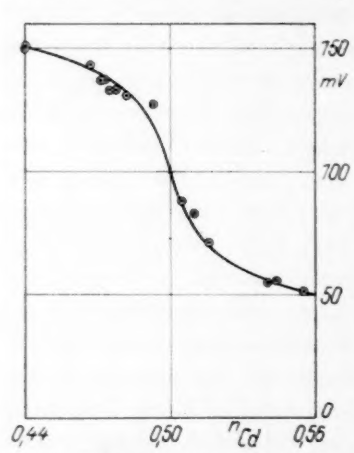


Fig. 1. Potential des Elementes $Cd \mid CdCl_2 \mid CdAu$, berechnet und beobachtet.

Diese Formel wurde bisher nicht experimentell geprüft, und ehe wir sie auf das vorliegende Problem anwenden, müssen wir ihre Verwendbarkeit auf einen bekannten Fall prüfen. Wir wählen die Phase $AuCd$, die schon längst gemessen ist[2]), und zwar in einem erheblichen Konzentrationsbereich. Dabei konnte der Unordnungsgrad aus den Temperaturkoeffizienten bestimmt werden[3]), und zwar wurde gefunden $\beta = 0{\cdot}005$.

Wenn wir nun diesen Wert in die Formel von WAGNER und SCHOTTKY einsetzen und für den anderen Parameter $E_{n=1/2}$ den Wert 100 mV verwenden, erhalten wir für $T = 700$ Potentiale, die bei $n = 0{\cdot}44$ um 3 mV niedriger und bei $n = 0{\cdot}55$ um 3 mV höher liegen, als die im Experiment gefundenen Werte. Wenn wir dagegen $\beta = 0{\cdot}0043$ wählen, wird die Übereinstimmung vollständig, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist. In dieser Figur ist die ausgezogene Kurve in der genannten Weise berechnet, während die Punkte die experimentellen Werte darstellen, die loc. cit. S. 3825 entnommen sind.

Die Bestimmung der Unordnungsgradeaus den Temperaturkoeffizienten geschieht nur mit Hilfe der Legierungen im Gebiet $n = 0{\cdot}48$

[1]) WAGNER und SCHOTTKY, Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 163; Gleichung (25m) und (25o) auf S. 185. [2]) ÖLANDER, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3819. [3]) Siehe auch ÖLANDER, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 65.

bis 0·52. Wegen der Unsicherheiten der Koeffizienten sowie der Zusammensetzungen ist der Wert 0·005 innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit dem Wert 0·0043 übereinstimmend, wie die Betrachtung der Figur (loc. cit., S. 75) lehrt.

Zur Bestimmung der Unordnungsgrade mittels der Potentiale benutzt man aber hauptsächlich die von $n = {}^1/_2$ am meisten entfernten Zusammensetzungen. Dies bringt eine andere Schwierigkeit mit sich. Bei allen diesen Berechnungen wurde die Veränderlichkeit der Aktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt, und deshalb kann man nicht ohne weiteres behaupten, dass der Wert 0·0043 etwa genauer sei als 0·005. Die Aktivitätskoeffizienten wirken bei der ersten Berechnung sehr wenig ein, wo sie sehr nahe eins sind; im anderen Fall aber, bei Zusammensetzungen wie 0·44 oder 0·55 können sie leicht Abweichungen von der Grössenordnung 3 mV hervorrufen, wie aus Potentialmessungen in anderen Phasen ersichtlich ist, und es wird schwierig sein, über ihre Einwirkung in diesem Falle eine zuverlässige Aussage zu machen.

Jedenfalls können wir aus der guten Übereinstimmung der zwei Bestimmungen schliessen, dass der richtige Wert nahe beider liegen muss, und man könnte etwa einen Mittelwert nehmen: $\beta = 0{\cdot}0045$.

Nachdem wir uns in dieser Weise von der guten Brauchbarkeit der Formel von WAGNER und SCHOTTKY überzeugt haben, wollen wir sie auf das vorliegende Problem — der Kristallbau von *CdSb* — anwenden. Wenn wir einsetzen $E_{n=0{\cdot}5} - E_{n=0{\cdot}505} = 60$ mV, $T = 523$, bekommen wir für β den Wert 0·00005. Die Unordnung ist somit in dieser Legierung sehr unbedeutend.

Wir berechnen jetzt die Grösse $E_{n={}^1/_2} - E$ für verschiedene Werte von n, und finden, dass von einem linearen Zusammenhang zwischen Potential und Zusammensetzung keine Rede ist:

n	$E_{n={}^1/_2} - E$ mV	$dE:dn$
0·5	0	225 mV per Promille
0·5001	16	
0·501	42	
0·505	60	

Jetzt wollen wir untersuchen, ob die beobachtete Variation des Temperaturkoeffizienten mit dem Potential mit dem soeben berechneten Wert der Unordnungsgrade verträglich ist. Ich habe früher

gezeigt[1]), dass der Temperaturkoeffizient aus einem stark veränderlichen statistischen Term und einem wenig veränderlichen thermischen Term zusammengesetzt ist. Dieser statistische Term wurde loc. cit für verschiedene Werte der Zusammensetzung n und der „Unordnungskonstante" $k = \beta^2/(1-2\beta)^2$ berechnet und tabellenmässig gegeben. Die Tabelle war für 2-wertige Metallionen und eine bei $n = 1/2$ geordnet aufgebaute Phase gültig. Sie wurde für k-Werte von 10^{-2} bis 10^{-5} berechnet. Die Tabelle sei hier für kleinere Werte der Unordnungskonstante ergänzt.

Tabelle 2. Statistischer Teil der Temperaturkoeffizienten in μV/Grad für die Zelle $A \mid A^{2+} \mid AB_{\text{fest}}$.

n_A	$k=0$	10^{-7}	$3 \cdot 10^{-7}$	10^{-6}	$3 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}
0·490	−83·4			−82·6	−81·1	−76·9
0·492	88·3			87·2	84·9	78·5
0·494	94·7			92·5	88·8	78·7
0·495	98·7			95·6	90·4	77·2
0·496	103·6			98·8	91·2	73·6
0·497	109·9	−108·8	−107·1	101·6	89·7	66·2
0·498	118·7	116·4	112·5	101·6	81·7	52·5
0·499	−133·7	−125·1	−112·3	−85·9	−56·1	−29·7
0·500	±∞	+0·1	+0·2	+0·3	+0·6	+0·9
0·501	+133·8	+125·3	+112·6	+86·4	+57·1	+31·5
0·502	118·9	116·6	112·8	102·1	82·6	54·2
0·503	110·2	109·2	107·4	102·0	90·5	67·7
0·504	104·0			99·3	92·0	75·0
0·505	99·2			96·1	91·2	78·6
0·506	95·2			93·1	89·6	79·9
0·508	89·0			87·8	85·8	79·9
0·510	84·2			83·5	82·2	78·2

Bei der genauen Zusammensetzung $n = 1/2$ steigt also der Temperaturkoeffizient sehr schnell. Dieser Anstieg wurde für verschiedene Werte von k berechnet, und ist unten in μV/Grad per Promille ausgedrückt.

Tabelle 3.

$k =$	10^{-10}	$3 \cdot 10^{-10}$	10^{-9}	$3 \cdot 10^{-9}$	10^{-8}	$3 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}	$3 \cdot 10^{-7}$	
	22600	12400	6370	3460	1770	952	481	256	
$k =$	10^{-6}	$3 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
	127	66·6	32·3	16·5	7·72	3·76	1·63	0·706	0·237

[1]) ÖLANDER, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 65. Druckfehlerberichtigung: In Gleichung (3b) und (4b) stehen in vier Nennern q, lies p. In Gleichung (9) soll das erste Minuszeichen wegfallen.

Es mag erwähnt werden, dass bei der Herleitung der Formeln angenommen wurde, dass die Primitivzelle des Kristallbaues nur zwei Atome enthielt. Der Kristall des *CdSb* enthält 16[1]), doch dürften die Formeln auch in einem solchen Falle ein grössenordnungsmässig richtiges Mass der Unordnung ergeben.

Dem soeben berechneten Wert $\beta = 0{\cdot}00005$ entspricht $k = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-9}$. Mit Ausnahme der allernächsten Umgebung der Zusammensetzung $n = {}^1/_2$ wird der statistische Term des Temperaturkoeffizienten den in der Tabelle 2 für $k = 0$ aufgeführten Wert annehmen. In der Fig. 2 sind die Werte der Tabelle 2 als Kurven eingetragen und die gemessenen Temperaturkoeffizienten als Punkte, wobei ihr thermischer, nahe konstanter Anteil zu -119 μV/Grad angenommen wurde. Der gemessene Wert für $n = 0{\cdot}505$ ist nämlich im Mittel -20, und der statistische Anteil nach Tabelle 2 $+99$ μV/Grad. Eine Legierung mit der exakten Zusammensetzung $n = {}^1/_2$ würde demnach den Temperaturkoeffizienten -119 μV/Grad besitzen und diese Grösse nach Tabelle 3 mit etwa 40 μV/Grad für jede $0{\cdot}01^0/_{00}$ ansteigen.

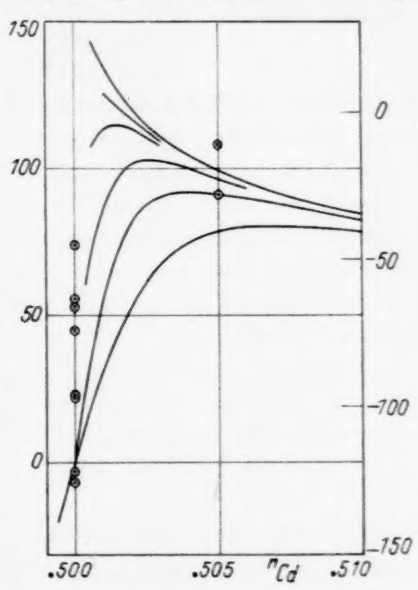


Fig. 2. Statistischer Anteil der Temperaturkoeffizienten (linke Ordinate) und beobachtete Koeffizienten (rechte Ordinate).

Wir sehen aus der Figur, dass die Differenz der Temperaturkoeffizienten der Legierungen von der Zusammensetzung $n = 0{\cdot}505$ und $n = 0{\cdot}500$ eben von der erwarteten Grösse ist. Wir wollen noch untersuchen, ob die Veränderlichkeit der Koeffizienten der Legierungen nahe $n = 0{\cdot}500$ die von der Theorie erwartete ist.

Nach der früheren Untersuchung[2]) wird man schreiben können (loc. cit. Gleichung 15, etwas verändert):

[1]) Nach einer noch nicht veröffentlichten Röntgenuntersuchung.

[2]) ÖLANDER, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 65.

$$\frac{d}{dn}\frac{dE}{dT}_{n=1/2} = -\frac{R}{4F\sqrt{k}}\left(\tfrac{1}{2}\ln k + 1 + 2\sqrt{k}\right)$$

oder für kleines k

$$\frac{d}{dn}\frac{dE}{dT}_{n=1/2} = -\frac{R}{4F\beta}(\ln\beta + 1 + 2\beta).$$

Aus der schon benutzten Formel von WAGNER und SCHOTTKY findet man leicht, wie das Potential sich verändert mit der Zusammensetzung bei $n = 1/2$:

$$\frac{dE}{dn}_{n=1/2} = -\frac{RT}{4F\beta}.$$

Somit wird die Veränderung des Temperaturkoeffizienten mit dem Potential

$$\frac{d}{dn}\frac{dE}{dT}:\frac{dE}{dn}_{n=1/2} = +(\ln\beta + 1 + 2\beta):T$$

für Legierungen nahe der Zusammensetzung 50 Atomproz., d. h. *CdSb*.

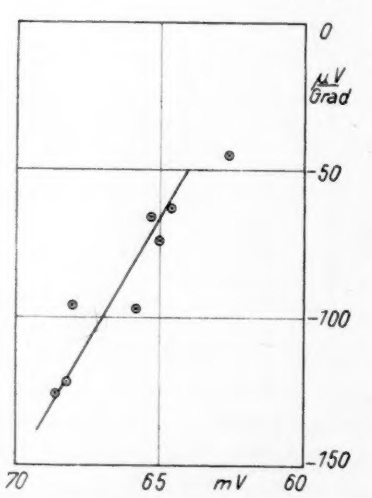


Fig. 3. Zusammenhang der Potentiale mit deren Temperaturkoeffizienten.

Wenn wir in diese Formel die Werte $\beta = 0{\cdot}00005$ und $T = 523°$ einsetzen, bekommen wir das Resultat $-0{\cdot}017$ Grad^{-1}. Dies bedeutet, dass, wenn das Potential sich wegen veränderter Elektrodenzusammensetzung um 1 mV erhöht, der Temperaturkoeffizient um 17 μV/Grad sinken wird. Dies stimmt gut mit dem Experiment, wie aus der Fig. 3 zu ersehen ist.

Wenn wir etwa die folgenden drei Elektroden betrachten, finden wir, dass wegen der bedeutenden Veränderung ihrer Temperaturkoeffizienten ihre Potentiale der Grösse nach entgegengesetzte Reihenfolge haben bei den Temperaturen von 250° und 450°:

$dE:dT$	E_{250}	E_{350}	E_{450}
−45	62·6	58·1	53·6
−74	65·0	57·6	50·2
−126	68·6	57·0	44·4

Dies ist aber nicht möglich, denn die Legierungen sollen in diesem ganzen Temperaturbereich stabil sein und sie schmelzen erst bei

455° C. Das Homogenitätsgebiet reicht nämlich bei höherer Temperatur etwas weiter nach der Antimonseite — wegen der schnellen Veränderlichkeit von $dE:dT$ und $dE:dn$ wird die Grenzlinie im Zustandsdiagramm etwas gekrümmt sein. Nach der Cadmiumseite wird dagegen das Homogenitätsgebiet bei höherer Temperatur etwas weniger ausgedehnt. Die Neigung der Grenze des Homogenitätsgebietes im Zustandsdiagramm berechnet sich nämlich, wie man leicht finden kann, aus den Differenzen von $dE:dT$ und $dE:dn$ im Einphasen- und Zweiphasengebiet folgendermassen:

$$dT:dn = -\Delta dE/dT : \Delta dE/dn.$$

Wir können aus dieser Tabelle schliessen, das die in dieser Untersuchung zwischen 240° und 290° gefundenen Temperaturkoeffizienten nicht bei höherer Temperatur gültig sein können, und dass obige Extrapolation somit nicht erlaubt ist. Vielmehr müssen die Koeffizienten bei höherer Temperatur sich weniger schnell mit der Zusammensetzung verändern, damit die antimonreicheren Legierungen höhere Potentiale gegen das reine Cadmium behalten als die antimonärmeren. Immerhin wird das Potential sich weniger schnell mit der Zusammensetzung verändern, nachdem die Temperatur gestiegen ist. Beide Erscheinungen zeigen uns, dass der Unordnungsgrad bei höherer Temperatur grösser sein muss als im hier untersuchten Temperaturgebiet, dessen Mitte etwa 265° ist. Dies Resultat erscheint sehr natürlich.

Es wurde oben geschätzt, dass eine Legierung von der genauen Zusammensetzung $n = 1/2$ der Temperaturkoeffizient $-119\ \mu V/$Grad habe. Aus Fig. 3 finden wir, dass diese Legierung bei 250° ein Potential von etwa 68 mV hat. Da die zweiphasigen Legierungen ein Potential von 64 mV haben, folgt hieraus, dass diese singuläre Zusammensetzung, die durch die Formel *CdSb* dargestellt wird, etwas ausserhalb des Homogenitätsgebietes liegt. Dies ist bekanntlich nicht ungewöhnlich. — Bei höherer Temperatur dürfte das Homogenitätsgebiet sich auch über diese Zusammensetzung erstrecken.

Während der letzten Jahre wurden verschiedene Legierungssysteme thermodynamisch untersucht und in einigen Fällen konnte man den Unordnungsgrad bei der „charakteristischen Zusammensetzung“ der Phasen, welche durch ihre chemische Formel ausgedrückt wird und bei welcher sie am besten geordnet sind, bestimmen. Die folgende Tabelle ist eine Zusammenstellung solcher Messungen. Es ist interessant zu sehen, wie zwischen den völlig ungeordneten

Kristallgittern in den gewöhnlichen „Mischkristallen“ und den wohlgeordneten Kristallen der gewöhnlichen „chemischen Verbindungen“, wie z. B. *NaCl*, alle möglichen Übergänge auftreten:

Phase	Unordnungsgrad	Temp. etwa	Zitat
Bi_2Tl	0·1	140	Z. physik. Chem. (A) **169** (1924) 260.
$AgCd$	0·05	400	Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 107 und **165** (1933) 65.
Ag_5Cd_8	etwa 0·01	400	Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 107.
Cu_5Zn_8	etwa 0·01	475	Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 428.
$CuZn$	0·01	500	Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 428 und **165** (1933) 65.
$AuCd$	0·0045	430	J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3819. Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 65; diese Unters.
$SbCd$	0·00005	265	Diese Untersuchung.

Schliesslich wollen wir die thermodynamischen Grössen der in den Zellen stattfindenden Reaktion berechnen. Das Potential der Zelle $Cd \mid Cd(OCOCH_3)_2 \mid CdSb+Sb$ beträgt nach der Tabelle 1 im Mittel $64{\cdot}0-0{\cdot}032\,(t-250)$ mV. Wenn die Zelle Strom liefert, findet folgende Reaktion statt: $Cd+Sb=CdSb$. Die Potentialänderung dieser Substanzmenge beträgt $\Delta G=-2\,\boldsymbol{F}E=-2950$ cal. Die Entropieänderung finden wir gleich $\Delta S=2\,\boldsymbol{F}\cdot dE/dT=-1{\cdot}48$ cal/Grad, während die Wärmetönung sich zu $\Delta H=\Delta G+T\cdot\Delta S=-3720$ cal berechnet.

Verdünnungs- und Verdampfungswärmen von D_2O-H_2O-Mischungen.

Von

E. Doehlemann und **E. Lange**[1]).

46. Mitteilung über thermochemische Untersuchungen von E. Lange und Mitarbeitern.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 4. 35.)

Bei idealen flüssigen binären Mischungen, deren Komponenten im gesamten Konzentrationsgebiet das RAOULTsche Gesetz befolgen, sollten die Verdünnungs- und Mischwärmen = Null und die partiellen Verdampfungswärmen einer Molekelart von der Konzentration und vom Medium nicht abhängig sein. Entsprechend den Anschauungen DOLEZALEKS, dass die bei realen Mischungen auftretenden Mischwärmen mehrfach befriedigend allein auf überlagerte Molekelumwandlungen zurückgeführt werden konnten, liegt die Frage nahe, ob die Verdünnungswärmen von Systemen aus „isotopen Molekülen", die besonders ideale Systeme darstellen sollten, gleich Null sind oder nicht.

Diesbezügliche Messungen an schwerem und leichtem Aceton gaben erwartungsgemäss keine Mischeffekte. Dagegen zeigt das System D_2O-H_2O erhebliche integrale Verdünnungswärmen, die geradlinig mit dem Brutto-D-Gehalt ansteigen. Hieraus wurden berechnet und graphisch dargestellt: Die partiellen Verdünnungswärmen für H_2O und D_2O, die sogenannten molaren Mischwärmen; ferner, mit den beiden „reinen Verdampfungswärmen", die partiellen molaren Verdampfungswärmen für H_2O- und D_2O-Moleküle.

Alle Befunde an diesem System lassen sich hinsichtlich Vorzeichen, Grösse, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit im Einklang mit den Erwartungen so deuten, dass die Mischwärmen nicht durch VAN DER WAALSsche Kräfte, sondern nur durch die Reaktionswärme $\mathfrak{W}_l = 32$ cal der Umsetzung $\boxed{H_2O + D_2O \rightarrow 2HDO}$ bedingt sind. Wenn die entsprechende Gasreaktionswärme $\mathfrak{W}_g = 156$ cal richtig ist, dürfte der VAN DER WAALSsche Anteil der partiellen molaren Verdampfungswärme von HDO nicht das arithmetische Mittel zwischen den entsprechenden Anteilen für D_2O und H_2O bilden. Hält man diesen Mittelwert für das Wahrscheinlichste, dann folgt auch für die Gasreaktionswärme $\mathfrak{W}_g = \mathfrak{W}_l = 32$ cal. Schliesslich wird noch der Verlauf der gesamten partiellen molaren Verdampfungswärmen für HDO und der sogenannten molaren Verdampfungswärme der Lösung bestimmt und besprochen. Sehr genaue Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der letzteren sollten eine weitere Prüfung der Deutungsannahmen gestatten.

---

[1]) Vorläufige Mitteilung: DOEHLEMANN, E., LANGE, E. und VOLL, H., Naturwiss. **22** (1934) 526.

I. Verwendete Begriffe und Symbole.

Von den nachfolgend zusammengestellten Energiegrössen geben die Verdünnungswärmen $V_{D_2O,m}$ und $V_{H_2O,m}$, sowie M_m (wie in den früheren Mitteilungen), dem Vorzeichenvorschlag der Deutschen Bunsen-Gesellschaft entsprechend[1]), als Q-Werte abgegebene Wärmemengen, dagegen die Verdampfungswärmen L und Reaktionswärmen $\mathfrak{W}$ als Q-Werte aufgenommene Wärmemengen an.

N_{H_2O}, N_{HDO}, N_{D_2O} = Molenbrüche der Molekelarten H_2O, HDO, D_2O in der Mischphase.

m = Bruttokonzentration an D in Molenbruch

$$= \frac{D}{D+H} = \frac{D_2O + {}^1/_2 HDO}{D_2O + HDO + H_2O}.$$

$V_{D_2O,m_a m_e}$ = intermediäre Verdünnungswärme, abgegeben beim Verdünnen einer 1 Mol D_2O enthaltenen H_2O-D_2O-Mischung der Anfangskonzentration m_a mit H_2O bis zur Endkonzentration m_e.

$V_{D_2O,m}$ = $-\Phi_{(x)}$ (nach Schottky) = $-\Delta H_\infty$ (nach Lewis-Randall). = integrale Verdünnungswärme, abgegeben beim Verdünnen einer 1 Mol D_2O enthaltenden H_2O-D_2O-Mischung der Anfangskonzentration m mit H_2O bis zu $m_e = 0$.

$V_{H_2O,m}$ = integrale Verdünnungswärme, abgegeben beim „Verdünnen" einer 1 Mol H_2O enthaltenden H_2O-D_2O-Mischung der Anfangskonzentration m_a mit D_2O bis zu $m_e = 1$.

$\Phi_{H_2O,m}$ = $-\mathfrak{w}_1$ (nach Schottky) = $-\bar{L}_1$ (nach Lewis-Randall) = partielle Verdünnungswärme, abgegeben beim Hinzufügen von 1 Mol H_2O zu sehr viel Mischung der Konzentration m.

$\Phi_{D_2O,m}$ = partielle Verdünnungswärme, abgegeben beim Hinzufügen von 1 Mol D_2O zu sehr viel Mischung der Konzentration m.

M_m = Mischungswärme, abgegeben beim Vermischen von m Molen D_2O mit $(1-m)$ Molen H_2O zu 1 Mol Mischung der Konzentration m.

L_{H_2O} = zugeführte molare Verdampfungswärme für reines H_2O.

L_{D_2O} = zugeführte molare Verdampfungswärme für reines D_2O.

$L_{H,D,m}$ = zugeführte molare Wärme für die Verdampfung von 1 Mol Gasmischung D_2O-H_2O der D-Konzentration m aus der Flüssigkeit von derselben Bruttozusammensetzung.

---

[1]) Z. Elektrochem. **38** (1932) 681.

$L_{H_2O,m}$ = zugeführte partielle molare Wärme für die Verdampfung von 1 Mol H_2O aus der flüssigen Mischung der Konzentration m.

$L_{D_2O,m}$ = zugeführte partielle molare Wärme für die Verdampfung von 1 Mol D_2O aus der flüssigen Mischung der Konzentration m.

$L_{HDO,m}$ = zugeführte partielle molare Wärme für die Verdampfung von 1 Mol HDO aus der flüssigen Mischung der Konzentration m, ohne Reaktion in der Gasphase.

$\mathfrak{W}_g, \mathfrak{W}_l$ = zugeführte Reaktionswärme für den Formelumsatz $\Delta\lambda = 1$ (nach SCHOTTKY), für Gasphase bzw. Flüssigkeitsphase.

p_A^0 = Dampfdruck des reinen Stoffes A.

p_A = Teildruck des Stoffes A über der flüssigen Mischphase.

II. Zusammenstellung verwendeter, allgemein gültiger thermodynamischer Beziehungen.

$$\Phi_{H_2O,m} = \frac{\partial V_{D_2O,m}}{\partial m} \cdot m^2 = \frac{V_{D_2O,m_2} - V_{D_2O,m_1}}{m_2 - m_1} \cdot m_1 m_2. \quad (1)$$

$$\left.\begin{aligned}\Phi_{D_2O,m} &= -\frac{\partial V_{D_2O,m}}{\partial m} \cdot m(1-m) - V_{D_2O,m} + V_{D_2O,(m=1)} \\ &= -\frac{V_{D_2O,m_2} - V_{D_2O,m_1}}{m_2 - m_1} \cdot m_1 \cdot (1-m_2) - V_{D_2O,m_2} + V_{D_2O,(m=1)}.\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

$$M_m = m \cdot \Phi_{D_2O,m} + (1-m) \cdot \Phi_{H_2O,m}. \quad (3)$$

$$\left.\begin{aligned}V_{D_2O,m} &= -\frac{M_m}{m} + V_{D_2O,(m=1)} \\ &= \frac{1-m}{m} V_{H_2O,m} - \frac{1-m}{m} V_{H_2O,(m=0)} + V_{D_2O,(m=1)}.\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

$$\left.\begin{aligned}V_{H_2O,m} &= -\frac{M_m}{1-m} + V_{H_2O,(m=0)} \\ &= \frac{m}{1-m} \cdot V_{D_2O,m} - \frac{m}{1-m} \cdot V_{D_2O,(m=1)} + V_{H_2O,(m=0)}.\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

$$L_{H_2O,m} = L_{H_2O} + \Phi_{H_2O,m}. \quad (6)$$

$$L_{D_2O,m} = L_{D_2O} + \Phi_{D_2O,m}. \quad (7)$$

$$M_m = -RT^2 \frac{d}{dT}\left(m \cdot \ln \frac{p^0_{D_2O}}{p_{D_2O}} + (1-m) \cdot \ln \frac{p^0_{H_2O}}{p_{H_2O}}\right). \quad (8)$$

III.

1. Einschlägige allgemeine Aussagen betr. ideale Lösungen.

Für ideale Gemische zweier Flüssigkeiten A und B, die definitionsmässig für alle Temperaturen und Konzentrationen durch das RAOULTsche Gesetz

$$p_A = N_A \cdot p_A^0; \quad p_B = N_B \cdot p_B^0 \quad (9)$$

gekennzeichnet sind, folgt nach (8) für die molare **Mischwärme** M_m der Wert **Null**, da die an Stelle der Druckquotienten zu setzenden Molenbrüche temperaturunabhängig sind. Ebenso sind dann nach (1), (2), (4), (5) die partiellen und integralen **Verdünnungswärmen** Φ_m und V_m für alle Konzentrationen **gleich Null**. Ferner sind nach (6) und (7) für ideale Lösungen die **partiellen Verdampfungswärmen** $L_{i,m}$, **unabhängig von der Konzentration und vom Medium**, gleich den molaren Verdampfungswärmen L_i der reinen Stoffe i. Demnach ist also z. B. für den Grenzfall einer Lösung von B in fast reinem A zum Herausholen von B derselbe hier als „Solvatationsenergie" zu bezeichnende Energiebetrag $L_{B,m=0}$ aufzuwenden wie zum Verdampfen von B aus reinem B, nämlich L_B. Das gilt auch, wenn die reinen Verdampfungswärmen L_A und L_B verschieden sind, also wenn z. B. diese Kräfte „AA" und „AB" grösser sind als „BB". Offenbar ist dies so zu erklären, dass zwar zunächst mehr Energie nötig ist, um B aus der Umgebung von A als aus einer solchen von B zu trennen; in der zurückbleibenden flüssigen Phase werden aber die entsprechend zusammenrückenden Moleküle A des ersten Falles einen etwas grösseren Wärmebetrag freimachen als im zweiten Fall die sich wieder nähernden Moleküle B, so dass für die Verdampfung von B in beiden Fällen gerade der gesamte Wärmebetrag gleich, also unabhängig von der Zusammensetzung des flüssigen Mediums ist.

2. Einschlägige allgemeine Aussagen betr. reale Lösungen.

Der Grenzfall strenger Gültigkeit des RAOULTschen Gesetzes tritt experimentell nur verhältnismässig selten auf. Als plausible Regel gilt, dass es um so besser erfüllt ist, je ähnlicher die Moleküle A und B sind. Von den bisher durchgemessenen, ausschliesslich organischen Flüssigkeitspaaren, seien die Systeme: Methyl- — Äthylalkohol, Methyl- — Äthylacetat, Benzol—Toluol, Äthyl- — Propylalkohol herausgegriffen[1]), bei denen das RAOULTsche Gesetz im gesamten Konzentrationsgebiet, offenbar wegen der Ähnlichkeit ihrer Moleküle, ziemlich genau erfüllt ist. Die experimentell bestimmten Mischwärmen M_m für $m = 0{\cdot}5$ betragen daher nur bis zu 5 cal je 1 Mol Lösung. Bei anderen zu den idealen zu rechnenden Paaren, wie Äthylbromid—Äthyljodid, Benzol—Brombenzol, sind zwar nicht die Mischwärmen bestimmt worden, aber die gemessenen Gesamtdrucke

[1]) Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Erg.-Bd. I, S. 745 und folgende.

folgen mit grosser Annäherung dem RAOULTschen Gesetz. Die Tatsache, dass zum Teil die Verdampfungswärmen L_A und L_B der reinen Stoffe solcher idealer Mischungen, beispielsweise von Methyl- und Äthylalkohol, bei gleichen Temperaturen um mehr als 1 kcal verschieden sind und trotzdem $M_m = 0$ ist, bestätigt auch experimentell, dass für die Mischwärmen Unterschiede in den Verdampfungswärmen offenbar nicht unmittelbar massgebend sind.

Die experimentell an einigen Flüssigkeitspaaren für den ganzen Konzentrationsbereich bestätigte, mehr oder weniger strenge Gültigkeit des RAOULTschen Gesetzes, hat DOLEZALEK[1]) als Ausgangspunkt für eine einfache Theorie aller binären Mischungen benutzt. Er nimmt an, dass, falls nur die VAN DER WAALSschen Kraftwirkungen vorlägen, das RAOULTsche Gesetz in jedem Fall streng erfüllt sein müsste, und dass etwaige Abweichungen davon, d. h. keine Geradlinigkeit der Teil- und Gesamtdampfdruckkurven, Mischwärmen $\neq 0$ durch überlagerte „chemische Reaktionen" zu erklären sind, indem beim Vermischen stöchiometrisch definierte Assoziationsprodukte entstehen oder verschwinden. Nach dem hierauf anwendbaren Massenwirkungsgesetz lässt sich unter diesen Voraussetzungen die Konzentrationsabhängigkeit einiger messbarer zum Teil thermischer Eigenschaften (Dampfdrucke, Mischwärmen, auch Volumina usw.) der von ihm herangezogenen binären Gemische tatsächlich überraschend gut qualitativ und quantitativ erklären.

Die DOLEZALEKschen Anschauungen haben insofern eine Ergänzung erfahren, als die normalen VAN DER WAALSschen Kräfte, die bei zwei gemischten Flüssigkeiten A und B sowohl zwischen $A-A$, $B-B$ als auch $A-B$ bestehen, von HERZFELD und HEITLER[2]) genauer berücksichtigt wurden. Hiernach ergibt sich, wenn u_A, u_B, u_{AB} die potentiellen Energien zweier aneinanderliegender Moleküle $A-A$, $B-B$ bzw. $A-B$ bedeuten, für die Mischwärme M_m der Flüssigkeiten A und B nur dann $=0$, wenn

$$u_{AB} = (u_A + u_B)/2, \tag{10}$$

also diese Kräfte zwischen A und B ihrer Grösse nach genau die Mitte zwischen $A-A$ und $B-B$ einnehmen.

Unter der vereinfachenden Annahme von nur einfachen dipollosen, ungeladenen Molekülen dichtester Kugelpackung und Be-

---

[1]) DOLEZALEK, F., Z. physik. Chem. **64** (1908) 727; **71** (1910) 191; **83** (1913) 40, 45; **93** (1919) 585. [2]) HERZFELD, K. F. und HEITLER, W., Z. Elektrochem. **31** (1925) 536.

schränkung der VAN DER WAALSschen Wirkung auf einen Wirkungsradius, der gleich dem einfachen Molekülabstand ist, erhalten die Autoren für die Mischwärme den Ausdruck

$$M_m = 3 \cdot N_L \cdot (u_A + u_B - 2 u_{AB}) m \cdot (1 - m), \quad (11)$$

wobei N_L die LOSCHMIDTsche Zahl und m den Molenbruch bedeuten.

Da $M = 0$ nach (8) mit der Gültigkeit des RAOULTschen Gesetzes zusammenhängt, dürfte die Bedingung (10) offenbar ein anderer, genauerer Ausdruck für die obige, als Ähnlichkeit der 2 Moleküle bezeichnete qualitative Voraussetzung für ideale Mischungen sein.

IV. Fragestellung.

Während bisher nur Gemische von organischen Flüssigkeiten benutzt worden sind, legen es die heute leicht zugänglich gewordenen Wasserstoffverbindungen mit schwerem Wasserstoff nahe, Mischungen von „isotopen Molekülen" zu Untersuchungen der Frage heranzuziehen, wo besonders ideale Verhältnisse vorliegen. Von solchen Mischungen isotoper Moleküle sind bisher vor allem Mischungen von H_2O und D_2O untersucht worden. So zeigte z. B. der Brechungsindex von H_2O-D_2O-Mischungen Geradlinigkeit mit der Bruttokonzentration an D_2O, während Dichte und partielle Molvolumina etwas von der Geradlinigkeit abweichen[1]. Ferner wurden die Schmelzpunkte von D_2O-H_2O-Gemischen bestimmt[2]) und die von H. SELTZ[3]) abgeleiteten thermodynamischen Beziehungen für ideale feste Lösungen an Hand von Messungen geprüft; die gefundenen geringen Abweichungen von vollkommen idealen Verhältnissen wurden darauf zurückgeführt, dass bei der theoretischen Ableitung das vorhandene HDO-Molekül nicht berücksichtigt wurde. Ferner wurde von W. WYNNE-JONES[3]) an Hand von Messungen des $D-H$-Verhältnisses im Dampfe über einer flüssigen D_2O-H_2O-Lösung von bekannter Zusammensetzung festgestellt, dass für die meisten Zwecke die flüssige Mischung als ideale Lösung angesehen werden kann.

[1]) LUTEN, D., Physic. Rev. (5) **45** (1934) 161. [2]) LA MER, V. K. und BAKER, W., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2641. — Anmerkung bei der Korrektur: Von L. JACOBS, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 813, wurde neuerdings eine nicht geradlinige Konzentrationsabhängigkeit der molaren Schmelzwärmen L von $H_2O - D_2O$-Mischungen gemessen — in gewissem Gegensatz zu dem nahezu (aber nicht ganz) geradlinigen Verlauf der Schmelzpunkte nach LA MER und BAKER. Als Ursache wird angenommen, dass L_{HDO} irgendwie zwischen $L_{H_2O} = 1493$ und $L_{D_2O} = 1527$ liegt, ohne dass gerade der Mittelwert angenommen wird. [3]) WYNNE-JONES, W., J. chem. Physics **3** (1935) 197.

Es erscheint naheliegend, die experimentell zugänglichen Mischwärmen von schwerem Wasser mit leichtem Wasser für die obige Fragestellung heranzuziehen. Eine vorläufige Mitteilung[1]) berichtete bereits über Messungen bei niedrigen D_2O-Anfangskonzentrationen. Da beim H_2O insofern etwas verwickeltere Verhältnisse zu erwarten sind, weil sich aus D_2O- und H_2O-Molekülen in der Flüssigkeit ohne Katalysator HDO-Moleküle bilden können, wurde ausserdem die Mischwärme von schwerem Aceton mit leichtem Aceton gemessen, wo unter den gewählten Bedingungen des Vermischens kein merklicher Austausch von D zwischen den Molekülen stattfindet. Aceton wurde deshalb gewählt, weil schweres Aceton leicht herstellbar ist und ebenso wie Wasser gegenüber leichtem Aceton eine Dichtesteigerung um 10% aufweist. Ausserdem greift es, im Gegensatz zu dem naheliegenden C_6H_6, das im Calorimeter verwendete Picein und den Gummi nicht an und ist ähnlich, wenn auch geringer assoziiert wie Wasser. Ergab sich, was nach obigen Betrachtungen zu erwarten ist, bei den Mischungen von schwerem mit leichtem Aceton tatsächlich der Wert $M_m = 0$, dann durfte man mit erhöhter Gewissheit alle etwaigen Wärmeeffekte beim D_2O der Reaktion $\boxed{H_2O + D_2O \rightleftarrows 2\,HDO}$ zuschreiben, da Ionen-Wärmeeffekte[2]) in reinem H_2O bzw. D_2O nicht zu erwarten sind.

V. Experimentelle Untersuchung.

1. Herstellung von D_2O, reinem Verdünnungswasser und CD_3COCD_3.

H_2O-D_2O-Mischungen mit einem D-Gehalt bis zu 60% wurden aus KOH-Lösungen mit anfangs 0·5% D_2O[3]) mittels Elektrolyse an Nickelelektroden hergestellt. Das zur Verwendung gelangende Verdünnungswasser wurde in einem von der Firma Linde (Höllriegelskreuth) dankenswerterweise zur Verfügung gestellten Destillationsapparat in genügend reiner Weise (spezifische Leitfähigkeit etwa 10^{-6} Ohm^{-1}) erhalten. Für die Messungen mit Mischungen von mehr als 60% D wurde 98·7%iges schweres Wasser der Norsk Hydro-Elektrisk Kvoelstofaktieselskab zugrunde gelegt. Zur Darstellung

[1]) Vorläufige Mitteilung: Doehlemann, E., Lange, E. und Voll, H., Naturwiss. **22** (1934) 526. [2]) Etwa denen entsprechend, die von Doehlemann, E. und Lange, E., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 391, behandelt worden sind. [3]) Herr Direktor Suchy, I. G. Farbenindustrie Bitterfeld, sei für die Überlassung dieses damals erheblich schwieriger als heute zu erlangenden Ausgangswassers auch hier gedankt.

von schwerem Aceton wurde trockenes leichtes Aceton mit alkalischem D_2O-haltigem Wasser 24 Stunden stehen gelassen[1]), daraufhin abdestilliert und dann noch zweimal mit etwas reinem D_2O (1 cm³ D_2O auf etwa 4 cm³ angereichertes Aceton) in derselben Weise behandelt. Nachdem dann mit $CaCl_2$ getrocknet worden war, ergab bereits eine einmalige Enddestillation ein brauchbares Präparat.

2. Bestimmung des *D*-Gehaltes von H_2O und Aceton.

Der *D*-Gehalt von H_2O wurde durch Dichtemessung mittels Pyknometers (bei hohen Konzentrationen wurde ein beiderseits in feine Kapillaren auslaufendes kurzes Stück Glasrohr benutzt) bestimmt. Gleichzeitig wurde für den ganzen Konzentrationsbereich ein Zeiss'sches Interferometer geeicht und zu Konzentrationsbestimmungen verwendet. Unter Benutzung der von LUTEN[2]) angegebenen Formel

$$\text{Dichte} = s^{20}_{20} = 1\cdot0000 + 0\cdot1079\, m - 0\cdot0012\, m\,(1-m) \tag{12}$$

wurden die Dichten in Molenbrüche umgerechnet. Die hohen Konzentrationen waren so auf 0·2 %, die niedrigen mit Hilfe des Interferometers auf 0·1 % genau bekannt. Die Dichte des Acetons wurde ebenfalls mit einem Pyknometer mit Kapillarenden bestimmt. Wegen der raschen Verdunstung konnte allerdings der aus der Dichte sich hier ergebende Prozentgehalt von etwa 57 % nicht genauer als auf 5 % erhalten werden, was aber für unseren Zweck ausreichte.

3. Apparatives.

Für die Messung der Verdünnungswärmen wurde das schon mehrfach benutzte isotherm-adiabatische Differentialcalorimeter[3]) verwendet. Da bei hohen Konzentrationen aus Sparsamkeits- und apparativen Gründen nur kleine Mengen D_2O zur Verwendung kommen konnten, wurde mit einer Wägepipette gearbeitet (Fig. 1), die es erlaubte, bis 0·8 g D_2O auf 0·0001 g genau abzuwägen und definiert in das Calorimetergefäss zu bringen. Durch Heben des innen befindlichen Glasstabes *S* werden gleichzeitig die zwei sorgfältig hergestellten Schliffe gehoben, worauf die im Raume zwischen den zwei Schliffen befindliche Flüssigkeit, wegen des Durchströmens

---

1) BONHOEFFER, K. F. und KLAR, R., Naturwiss. **22** (1934) 45. 2) Der früher von LUTEN angegebene (siehe Anm. 1, S. 300) Wert 0·1056 wurde nach neueren Angaben von H. S. TAYLOR und P. W. SELWOOD (J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 998) in 0·1079 abgeändert. 3) Siehe z. B. Z. physik. Chem. (A) 149 (1930) 51.

der bewegten Aussenflüssigkeit durch die im oberen Teil des Glasrohres angebrachten Wandöffnungen, in wenigen Sekunden mit derselben vermischt werden kann. Bei den Versuchen mit D_2O waren die Schliffe mit Vaseline eingefettet; beim Aceton wurde zwar kein Dichtungsmittel verwendet, doch waren die Mengen des durch die geschlossenen Schliffe heraussickernden Acetons bei raschem Arbeiten hier zu vernachlässigen. Wie üblich wurde vorher anhand von Blindversuchen die Reibungswärme beim Öffnen der Pipette mit und ohne Dichtungsmittel gemessen und dieser Einfluss bei den eigentlichen Versuchen berücksichtigt. Um eine Wiederanreicherung des D_2O in den entstehenden Lösungen zu erleichtern, wurde immer in dasselbe Verdünnungswasser verdünnt, dessen D_2O-Konzentration dadurch allmählich auf etwa 1·5% stieg. An den erhaltenen Werten mussten deshalb kleine Korrekturen angebracht werden (siehe Tabelle 1).

Fig. 1. Wägepipette aus Glas (verkürzt). Inhalt $= 0{\cdot}8\ \text{cm}^3$, S herausziehbarer Doppelschliff, $\ddot{O}$ Öffnungen, durch die die Calorimeterflüssigkeit durchströmen kann. Länge etwa 30 cm.

Obgleich die Messungen mit Aceton bei 8° C ausgeführt worden waren, waren sie offenbar wegen des immer noch hohen Dampfdruckes mit etwas stärkeren Störungen verbunden als die von D_2O-H_2O-Mischungen. Da ein geringer Wassergehalt des Acetons schon starken Wärmeverbrauch bewirkte, war es wichtig, dass sowohl das schwere als auch das zur Verdünnung dienende leichte Aceton, wie schon erwähnt, vor dem Destillieren mit $CaCl_2$ ausreichend getrocknet war.

4. Messergebnisse.

a) Betr. Aceton. Die Orientierungsversuche mit Aceton mit 57% D-Gehalt zeigten, sofern alle Vorsichtsmassregeln eingehalten waren, dass die Verdünnungswärme nahezu gleich Null war. Auf reines CD_3COCD_3 umgerechnet, lassen die Versuchsfehlergrenzen höchstens eine Unsicherheit von ± 1 cal an dem erwarteten Werte

$V_{\text{schw. Ac.}, m=1} = 0$ für die Verdünnung von 1 Mol CD_3COCD_3 mit unendlich viel CH_3COCH_3 zu.

b) Betr. D_2O. Die Ergebnisse der Messreihen mit schwerem Wasser zeigt Tabelle 1. In den Spalten 2, 3, 4 sind die Anfangskonzentrationen des Pipetteninhaltes, des „Verdünnungswassers" und

Tabelle 1.

Gemessene Verdünnungswärmen für D_2O-H_2O-Mischungen.

Temperatur in °C	Konzentrationen in Molprozenten: $m \cdot 100 = \frac{D}{D+H} \cdot 100$			Abgegebene Mischwärme, ≈ intermediäre V.W. $V_{m_{a_1} m_e}$ in cal/Mol D_2O (unkorrigiert)	Abgegebene integrale V.W. $V_{m_{a_1}}$ in cal/Mol D_2O (korrigiert)
	$100 \cdot m_{a_1}$ der zu verdünnenden Lösung	$\approx 100 \cdot m_{a_2}$ des „Verdünnungswassers"	$100 \cdot m_e$ Endlösung abgerundet		
25	0·93	0·02	0·05	— 0·11	— 0·11
	0·93	0·02	0·05	— 0·23	— 0·23
	1·39	0·02	0·06	— 0·39	— 0·39
	1·58	0·02	0·07	— 0·49	— 0·49
	1·74	0·02	0·075	— 0·61	— 0·61
	2·05	0·02	0·08	— 0·56	— 0·56
	2·70	0·02	0·1	— 0·83	— 0·83
	2·70	0·1	0·2	— 0·77	— 0·77
	3·02	0·02	0·12	— 0·90	— 0·90
	3·10	0·02	0·12	— 0·77	— 0·77
	3·68	0·02	0·15	— 1·09	— 1·10
	5·08	0·17	0·17	— 1·60	— 1·63
	7·07	0·02	0·23	— 1·82	— 1·84
	13·02	0·23	0·30	— 3·61	— 3·68
	22·92	0·30	0·45	— 6·9	— 7·06
	32·4	0·45	0·60	—10·2	—10·5
	46·2	0·60	0·80	—14·4	—14·9
	67·8	0·80	1·0	—20·8	—21·4
	98·75	1·0	1·06	—30·4	—30·9
	98·75	1·06	1·1	—32·3	—32·7
	98·75	1·1	1·2	—31·5	—31·9
	98·75	1·2	1·2	—30·6	—31·1
	64·1	1·2	1·2	—18·7	—19·7
	89·7	1·2	1·3	—28·3	—28·7
	81·5	1·3	1·3	—24·9	—25·5
	73·3	1·3	1·3	—25·6	—26·2
	73·3	1·3	1·4	—23·9	—23·7
	73·3	1·4	1·4	—22·8	—23·3
	55·9	1·4	1·4	—17·1	—17·6
	55·6	1·4	1·4	—17·3	—17·9
15	98·75	1·4	1·4	—30·2	—30·6
	98·75	1·4	1·45	—29·8	—30·3
35	98·75	1·45	1·5	—30·9	—31·4
	98·75	1·5	1·55	—31·2	—31·7

die Endkonzentrationen nach dem Mischen zusammengestellt; in der Spalte 5 die abgegebenen Mischwärmen ≈ intermediäre Verdünnungswärmen $V_{m_a m_e}$ in cal je 1 Mol D_2O-Bruttogehalt, in der sechsten die daraus ermittelten abgegebenen integralen Verdünnungswärmen $V_{D_2O,m}$ in cal/Mol D_2O. Letztere Werte enthalten eine sehr geringe Extrapolation über die niedrigste erreichte Endkonzentration $m = 0{\cdot}05$ hinaus bis $m = 0$, sowie eine Korrekturgrösse, die das im Verdünnungswasser schon vom Vorversuche her enthaltende D_2O berücksichtigt. Die Korrekturen betrugen höchstens 3%. Am Schluss der Tabelle sind je zwei Verdünnungen mit nahezu reinem D_2O bei 15° und 35° C angeführt. Sie stimmen innerhalb der Fehlergrenze nahezu mit denen bei 25° überein. In Fig. 2 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Wie hieraus ersichtlich, verläuft die unmittelbar erhaltene V_m-Kurve für D_2O fast genau geradlinig mit der D_2O-Bruttokonzentration m. Eine leichte Durchbiegung nach unten bei kleineren Konzentrationen entspricht wohl der Wirklichkeit, da die relative Fehlergrenze 2 bis 3% beträgt, während die tatsächlichen Schwankungen bis zu 10% betragen. Um diese Durchbiegung besser sichtbar zu machen, wurde ausserdem die Gerade eingezeichnet.

VI. Berechnung anderer Werte.

Aus den V_m-Kurven wurden nun mittels der Beziehungen von Abschn. II berechnet: die partiellen molaren Verdünnungswärmen für H_2O und D_2O, $\Phi_{H_2O,m}$ und $\Phi_{D_2O,m}$, ferner die molaren Mischwärmen M_m und daraus die V_m-Kurve $V_{H_2O,m}$. Die Ergebnisse wurden in den Fig. 2 und 3 dargestellt. Mit den molaren Verdampfungswärmen[1]) L_{H_2O} (= 10470 cal/Mol für 25° C) und L_{D_2O} (= 10729 cal/Mol für 25° C) wurden nach (6) und (7) die partiellen molaren Verdampfungswärmen $L_{D_2O,m}$ und $L_{H_2O,m}$ ermittelt und in Fig. 4 aufgetragen.

VII. Deutung der Ergebnisse.

1. Annahmen über die van der Waalsschen Kraftwirkungen.

Wie schon in Abschn. IV gezeigt, sind bei binären Gemischen, die den Gesetzen der idealen Lösung gehorchen und bei denen keine

[1]) Lewis, G. N. und MacDonald, R. T., J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 3057. Etwaige Veränderungen an L_{D_2O}, die durch bessere Neubestimmungen notwendig wären, würden an den wesentlichen Schlussfolgerungen in obiger Arbeit, ausser einigen Verschiebungen der Kurven in Fig. 4, nichts Erhebliches ändern. Siehe hierzu Bartholomé, E. und Clusius, K., Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 167.

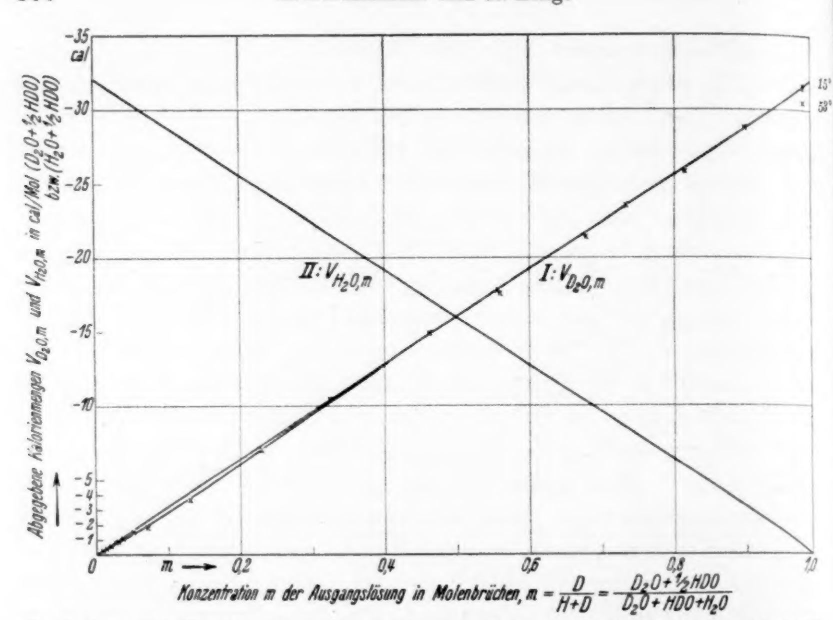


Fig. 2. Integrale Verdünnungswärmen $V_{D_2O,m}$ und $V_{H_2O,m}$ in cal/Mol ($D_2O + {}^1/_2 HDO$) bzw. ($H_2O + {}^1/_2 HDO$) für 25° C.

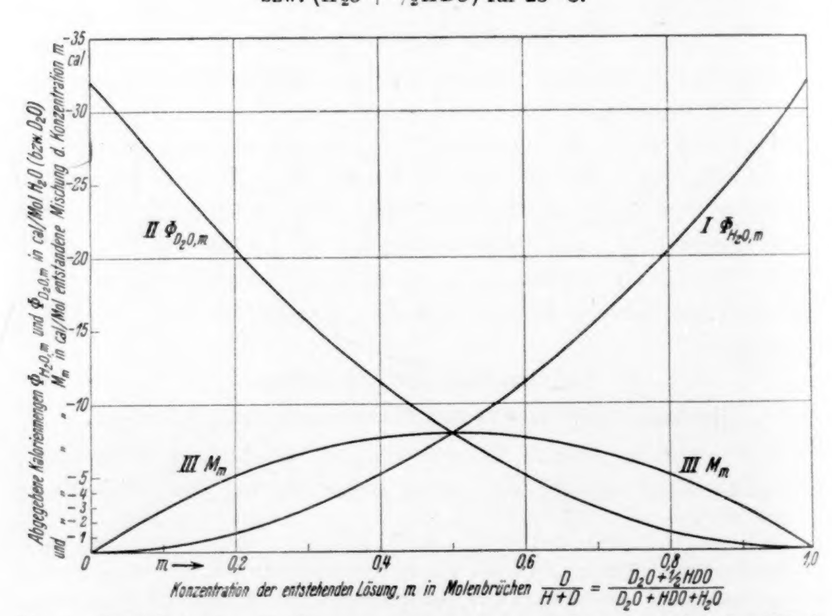


Fig. 3. Partielle molare Verdünnungswärmen $\Phi_{H_2O,m}$ und $\Phi_{D_2O,m}$ und molare Mischwärmen M_m bei 25° C.

chemischen Reaktionen eintreten, im Einklang mit gewissen experimentellen Befunden keine Mischwärmen zu erwarten. Entsprechend der Vermutung, dass Isotopenmolekülgemische besonders ideale Lösungen darstellen und daher deren Mischwärmen erst recht den Wert Null ergeben müssten, zeigen die Versuche mit schwerem Aceton ausreichend, dass dies tatsächlich der Fall ist. Auch für die

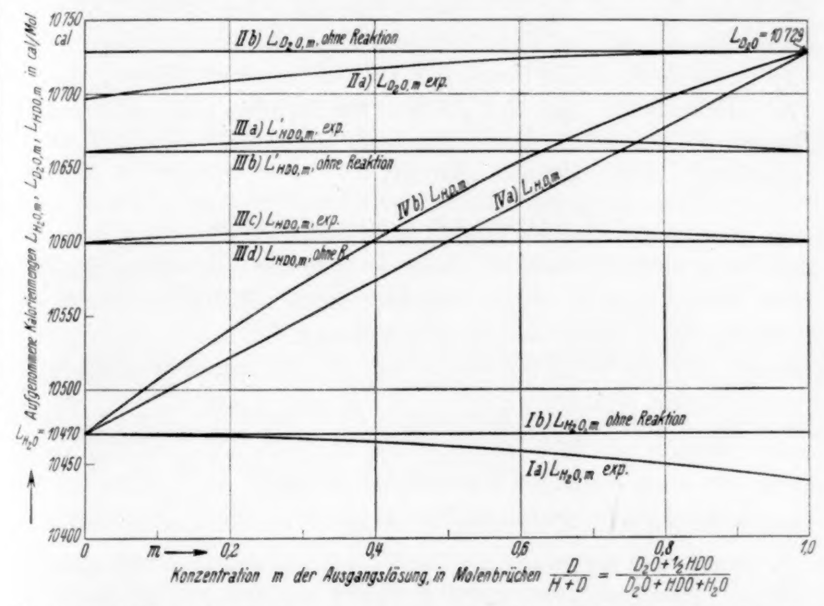


Fig. 4. **Partielle molare Verdampfungswärmen von H_2O, D_2O und HDO und molare Verdampfungswärmen von Mischungen der Konzentration m für 25° C.**

Ia Partielle molare Verdampfungswärme $L_{H_2O,m}$ von H_2O aus den experimentellen Daten berechnet. *IIa* Partielle molare Verdampfungswärme $L_{D_2O,m}$ von D_2O aus den experimentellen Daten berechnet. *Ib* Partielle molare Verdampfungswärme $L_{H_2O,m}$ von H_2O nach Abzug der Reaktionswärme. *IIb* Partielle molare Verdampfungswärme $L_{D_2O,m}$ von D_2O nach Abzug der Reaktionswärme. *IIIa* Partielle molare Verdampfungswärme $L'_{HDO,m}$ von HDO aus den experimentellen Daten berechnet (falls $\mathfrak{W}_g = 156$ cal für Gasreaktion). *IIIb* Partielle molare Verdampfungswärme $L'_{HDO,m}$ von HDO nach Abzug der Reaktionswärme (falls $\mathfrak{W}_g = 156$ cal für Gasreaktion). *IIIc* Partielle molare Verdampfungswäre $L_{HDO,m}$ von HDO aus den experimentellen Daten berechnet (falls $\mathfrak{W}_g = 32$ cal für Gasreaktion). *IIId* Partielle molare Verdampfungswärme $L_{HDO,m}$ von HDO nach Abzug der Reaktionswärme (falls $\mathfrak{W}_g = 32$ cal für Gasreaktion). *IVa* Molare Verdampfungswärme $L_{H,D,m}$ von 1 Mol Mischung der Konzentration m; Annahme: $\mathfrak{W}_g = \mathfrak{W}_l = 32$ cal. *IVb* Molare Verdampfungswärme $L'_{H,D,m}$ von 1 Mol Mischung der Konzentration m; Annahme: $\mathfrak{W}_g = 156$ cal, $\mathfrak{W}_l = 32$ cal. Siehe Anm. 2, S. 312.

Verdünnungs- und Mischwärmen von leichtem und schwerem Wasser darf man daher annehmen, dass die VAN DER WAALSschen Kräfte allein für alle in Betracht kommenden Moleküle H_2O, D_2O, HDO keine Mischwärmen verursachen. Wollte man doch die tatsächlich auftretenden Mischwärmen beim System H_2O-D_2O auf rein VAN DER WAALSsche Kraftwirkungen zurückführen, dann würde z. B. die Tatsache, dass $L_{H_2O, m=1}$ gegenüber L_{H_2O} um 32 cal kleiner ist, angesichts der starken Unterschiede der reinen Verdampfungswärmen eine unwahrscheinliche Deutung erfordern; denn das hiesse, dass die zum Herausholen von 1 H_2O aus fast reinem D_2O erforderliche Energie kleiner ist als die, welche zum Herausholen von 1 H_2O aus reinem H_2O selbst aufzuwenden ist.

2. Deutung von $V_{D_2O, m=1}$ als $\mathfrak{W}_l$.

Am wahrscheinlichsten ist die Deutung der Befunde, dass man den Wert $V_{D_2O, m=1}$ allein der Reaktionswärme $\mathfrak{W}_l = 32$ cal der Reaktion $\boxed{H_2O + D_2O \rightarrow 2\,HDO}$ zuschreibt.

Dann würde sich beim Herausnehmen von 1 D_2O aus fast reinem H_2O oder von 1 H_2O aus fast reinem D_2O diese Reaktion umgekehrt unter Bildung von je 1 Mol D_2O und H_2O abspielen, so dass damit auch der oben erwähnte Unterschied zwischen $L_{H_2O, m} = 10438$ und $L_{H_2O} = 10470$ cal zwanglos erklärt wäre.

3. Bestätigung der Deutung anhand der Konzentrationsabhängigkeit der V-Werte.

Diese Vermutung ist auch mit der beobachteten Konzentrationsabhängigkeit der V_m-Kurven sowie mit anderen bisherigen Ergebnissen der Untersuchung vereinbar.

Für die Gleichgewichtskonstante für den Gasraum $K = \frac{[HDO]^2}{[H_2O]\cdot[D_2O]}$ wurde der Wert 3·26 und 3·4 für 25° und 100° gefunden[1]). Daraus lassen sich für jede Bruttokonzentration m an D die Konzentrationen N_{H_2O}, N_{HDO}, N_{D_2O} der drei Molekülarten in der Gasmischung berechnen. Wenn x das Verhältnis der in der flüssigen Phase wirklich vorhandenen D_2O-Moleküle zur formell aus dem D-Gehalt berechneten Bruttomenge an D_2O, also $x = \frac{D_2O}{D_2O + {}^1\!/_2 HDO}$ ist, dann lässt sich ableiten:

$$m = \frac{K}{4}\cdot x + \left(1 - \frac{K}{4}\right)\cdot 2\,m\,x - \left(1 - \frac{K}{4}\right)\cdot m\cdot x^2. \tag{13}$$

[1]) TOPLEY, B. und EYRING, H., J. chem. Physics 2 (1934) 217.

Wird für die flüssige Phase in erster Annäherung, ähnlich wie für die Gasphase, $K=4$ angenommen, dann erhält man

$$x=m.$$

D. h. demnach, dass die Anzahl Mole D_2O in den 1 Mol ($D_2O + {}^1/_2 HDO$) enthaltenden Lösungsmengen, auf die die Werte der V_m-Kurve bezogen sind, gleich dem Molbruche m sind. Da nun unabhängig von der absoluten Grösse der Wärmetönung $\mathfrak{W}_l$ der Reaktion die auftretende cal-Menge der D_2O-Menge proportional ist, müsste dann die V_m-Kurve geradlinig mit m ansteigen. Wäre $K<4$, dann müsste die V_m-Kurve nach oben, für $K>4$ nach unten von der Geraden abweichen; und zwar sollten die dann auftretenden relativen Abweichungen von der Geradlinigkeit, wie die genaue Rechnung zeigt, bei kleinen Konzentrationen stärker sein als bei hohen. Tatsächlich steigt nun die gemessene V_m-Kurve nahezu geradlinig mit m an, mit kleinen Abweichungen nach unten bei kleinen Konzentrationen. Auch dies bedeutet also eine befriedigende Bestätigung der obigen Annahme. Die geringe negative Abweichung des Anfangs der experimentellen V-Kurve von der Geradlinigkeit würde für die Gleichgewichtskonstante K im flüssigen Medium einen K-Wert ungefähr in der Mitte zwischen 4 und 5 ergeben.

4. Bestätigung anhand der praktischen Temperaturunabhängigkeit von V_m.

Auch die beobachtete Temperaturunabhängigkeit der V_m-Werte zwischen 15° und 35° kann zur Erhärtung der Annahme dienen. Die nach DOLEZALEK auf Assoziationen zurückzuführenden experimentellen Mischungswärmen von organischen Flüssigkeiten sind erfahrungsgemäss[1]) meist stark temperaturabhängig; der Grund hierfür liegt offenbar darin, dass die Konzentration der Assoziationsprodukte mit steigender Temperatur geringer wird, die Mischungen also ganz allgemein mit steigender Temperatur „idealer" werden. Aus der im Gegensatz dazu tatsächlich beobachteten praktischen Temperaturunabhängigkeit der Verdünnungswärmen von D_2O ist also wohl zu schliessen, dass $d\mathfrak{W}_l/dT \approx 0$, also dass die Molwärmen der verschwindenden Moleküle ($C_{D_2O} + C_{H_2O}$) praktisch gleich den Molwärmen $2\,C_{HDO}$ der entstehenden Moleküle sind.

---

[1]) Siehe z. B. LANDOLT-BÖRNSTEIN, II., S. 1565 ff.

VIII. Folgerungen aus obiger Deutung.

Es liegt nahe, den hier gefundenen Wert der Reaktionswärme für die Flüssigkeitsreaktion

$$\boxed{H_2O + D_2O \rightarrow 2\,HDO} \quad \mathfrak{W}_l = 32 \text{ cal}$$

mit dem aus der Differenz der Nullpunktsenergien theoretisch ermittelten[1]) entsprechenden Wert $\mathfrak{W}_g = 156$ cal für die Gasreaktion

$$\boxed{H_2O + D_2O \rightarrow 2\,HDO}$$

zu vergleichen. Beide Werte hängen miteinander mittels der auch als Solvatationswärmen zu bezeichnenden partiellen molaren Verdampfungswärmen zusammen nach

$$\mathfrak{W}_l = L_{H_2O,m} + L_{D_2O,m} + \mathfrak{W}_g - 2\,L_{HDO,m}, \tag{14}$$

wobei die etwaigen VAN DER WAALSschen Mischeffekte in der Flüssigkeit und im Gas vernachlässigt werden. Diese Beziehung gilt zunächst für den zuerst zu behandelnden Fall, dass die gemeinten L-Werte sich allein auf die betreffenden VAN DER WAALSschen Verdampfungswirkungen beziehen sollen, wo also weder in der Flüssigkeit noch in der gasförmigen Phase Molekelumwandlungen erfolgen. Sie gilt aber auch unter der Voraussetzung, dass für die Verdampfungswärmen L_m die oben angegebenen, thermodynamisch berechneten Werte eingesetzt werden, in denen die in der Flüssigkeit stattfindenden Reaktionseffekte mit enthalten sind.

1. Aussagen über $\mathfrak{W}_g$ und über die VAN DER WAALSschen Anteile der $L_{HDO,m}$-Werte.

Aus der ersten Anwendungsart der Beziehung (14) ergibt sich eine Aussage über $\mathfrak{W}_g$ und die VAN DER WAALSschen Anteile der L_{HDO}-Werte. Nimmt man $\mathfrak{W}_g = 156$ cal als richtig an, und setzt man in (14) nach obigem für die VAN DER WAALSschen Beträge $L_{H_2O,m}$ und $L_{D_2O,m}$ die reinen Verdampfungswärmen L_{H_2O} bzw. L_{D_2O} ein, so folgt mittels $\mathfrak{W}_l = 32$ cal der rein VAN DER WAALSsche konzentrationsunabhängige Anteil

$$L_{HDO} = \frac{\mathfrak{W}_g - \mathfrak{W}_l}{2} + \frac{L_{H_2O} + L_{D_2O}}{2} = \frac{10470 + 10729}{2} + 62 = 10662 \text{ cal}. \tag{15}$$

d. h. dann würde hinsichtlich der VAN DER WAALSschen Anteile L_{HDO} **nicht** das arithmetische Mittel zwischen L_{H_2O} und L_{D_2O} darstellen (siehe Fig. 4, Kurve *Ib*, *IIb*, *IIIb*).

[1]) Siehe hierzu z. B. FARKAS, L. u. FARKAS, A., Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 1075.

Wenn man diese wohl unwahrscheinliche Schlussfolgerung auf Grund der Ansicht, dass bezüglich der VAN DER WAALSschen Verdampfungsanteile L_{HDO} doch den Mittelwert $\frac{L_{H_2O} + L_{D_2O}}{2}$ darstellen wird, umgehen will (siehe Fig. 4, Kurve *IIId*), bleibt nur die Annahme übrig, dass $\mathfrak{W}_g = \mathfrak{W}_l$ ist, also nach obigen auch $\mathfrak{W}_g = 32$ cal beträgt. Immerhin mag eine endgültige Entscheidung zwischen $\mathfrak{W}_g = 156$ und $\mathfrak{W}_g = 32$ hier unterbleiben.

2. Berechnung der partiellen molaren Verdampfungswärme für *HDO*.

Die Festlegung der Reaktionswärme $\mathfrak{W}_L$ und $\mathfrak{W}_g$ gestattet nun, nach Beziehung (14) unter Verwendung der experimentell ermittelten Werte $L_{H_2O,m}$ und $L_{D_2O,m}$ für das ganze Konzentrationsgebiet die entsprechenden $L_{HDO,m}$-Werte zu ermitteln. Sie liegen (siehe Fig. 4, Kurven *IIIa* und *IIIc*) bei $m = 0{\cdot}5$ gerade $^{32}/_4 = 8$ cal über den beiden VAN DER WAALSschen Kurven, da hier beim Verdampfen von 1 Mol *HDO* nur $^1/_2$ Mol unmittelbar dem Vorrat an *HDO* entstammt, während $^1/_2$ Mol *HDO* durch die Reaktion:

$$\boxed{{}^1/_4\, H_2O + {}^1/_4\, D_2O \rightarrow {}^1/_2\, HDO}$$

zwecks Aufrechterhaltung des Reaktionsgleichgewichtes unter zusätzlichem Energieverbrauch nachgeliefert werden muss. Bei $m = 0$ und $m = 1$ mündet diese $L_{HDO,m}$-Kurve in die waagerechte, rein VAN DER WAALSsche Kurve ein, da hier keine Nachlieferung durch Reaktion erfolgt.

3. Berechnung der molaren Verdampfungswärme $L_{H,D,m}$ der „Lösung".

Die experimentell zugängliche Verdampfungswärme $L_{H,D,m}$ von 1 Mol Lösung der Konzentration m kann unter Benutzung der $\mathfrak{W}_g$-Werte bestimmt werden, wenn die Molenbrüche der Gasphase N_{H_2O}, N_{D_2O}, N_{HDO} aus der M.W.G. Konstanten entnommen werden. Die Beziehung lautet

$$L_{H,D,m} = N_{H_2O} \cdot L_{H_2O,m} + N_{D_2O} \cdot L_{D_2O,m} + N_{HDO} \cdot L_{HDO,m}. \qquad (16)$$

Die etwa in der Lösung erfolgenden, insgesamt sich aufhebenden Umsetzungsreaktionen sind durch Benutzung der thermodynamischen L-Werte mit berücksichtigt. Es wird wiederum angenommen, dass bei der Mischung der Gase keine VAN DER WAALSschen Wärmewirkungen auftreten. Je nachdem, ob man $\mathfrak{W}_g = 156$ cal $\neq \mathfrak{W}_l = 32$ oder $\mathfrak{W}_g = \mathfrak{W}_l = 32$ cal annimmt, also die Werte der $L_{HDO,m}$-Kurven *IIIa* und *IIIb* oder *IIIc* und *IIId* einsetzt, ergeben sich zwei ver-

schiedene $L_{H,D,m}$-Kurven (Fig. 4, Kurve *IVa*, *IVb*). Sie sind beide auf rein VAN DER WAALSsche Kräfte zurückzuführen, falls man $K_g \approx K_L \approx 4$ voraussetzt, also, wie schon erwähnt, annähernd gleiche Molenbrüche für die Gas- und Flüssigkeitsphase gleicher Bruttokonzentrationen angenommen werden. Die geradlinige $L_{H,D,m}$-Kurve entspricht der Annahme, dass der VAN DER WAALSsche Anteil der Verdampfungswärme $L_{HDO,m}$ das Mittel zwischen den Anteilen von $L_{H_2O,m}$ und $L_{D_2O,m}$ darstellt, und dürfte wohl, nach der auch bei vielen anderen Eigenschaften beobachteten Geradlinigkeit von Lösungseigenschaften mit dem Molenbruch *m* von H_2O-D_2O-Mischungen, grössere Wahrscheinlichkeit aufweisen. Eine weitere Aussage, welche Kurve und damit welche Annahmen richtig sind, müsste sich aus sehr genauen Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Verdampfungswärme der Mischung ergeben. Etwaige geringe Abweichungen von der für diese Deutung vorausgesetzten Bedingungen[1])

$$N_{H_2O,g} = N_{H_2O,l}; \quad N_{HDO,g} = N_{HDO,l}; \quad N_{D_2O,g} = N_{D_2O,l},$$

d. h. von der Gleichheit der Gleichgewichtskonstanten in Gas und Flüssigkeit, würden an dem Hauptergebnis nichts Wesentliches ändern[2]).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Nürnberger Sonderfonds für die Unterstützung dieser Arbeit mit Apparaten und Präparaten, und der eine von uns (E. DOEHLEMANN) der Justus Liebig-Gesellschaft und anschliessend dem Ingenieurdienst Franken-Oberpfalz für Gewährung von Stipendienmitteln.

---

[1]) Vgl. hierzu W. F. K. WYNNE-JONES, a. a. O. Die in dieser Arbeit besprochene Näherungsannahme, dass $p_{HDO} = (p_{H_2O} \cdot p_{D_2O})^{1/2}$ ist, entspricht, wie leicht ableitbar, dem obigen Fall, dass bzgl. der VAN DER WAALSschen Anteile gilt:

$$L_{HDO} = \frac{L_{H_2O} + L_{D_2O}}{2}.$$

[2]) Vgl. auch die Aussprache auf der Bunsentagung Berlin 1935, Z. Elektrochem. 41 (1935) Heft 7 oder 8. Hiernach kann der theoretische Wert 156 für $\mathfrak{W}_g$ unter Umständen doch Unsicherheiten enthalten, die grössenordnungsmässig $\mathfrak{W}_g \approx \mathfrak{W}_l = 32$ nicht ausgeschlossen erscheinen lassen.

Erlangen, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

13. April 1935.

Zur Thermodynamik des Systems Schwefeldioxyd—Wasser.

Von

W. A. Roth.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 35.)

Die Lösungswärme von (SO_2) in Wasser von Zimmertemperatur, für die sichere moderne Zahlen vorliegen, wird in die Grössen zerlegt: Lösungswärme ohne Hydratation (= Kondensationswärme), Hydratationswärme, erste und zweite Dissoziationswärme. Bei vollständiger Hydratation sollte, da die zweite Dissoziation zu vernachlässigen ist, die Lösungswärme eine lineare Funktion von α_1 sein; aus den Abweichungen vom linearen Verlauf wird der Hydratationsgrad in konzentrierten Lösungen berechnet, wobei sich eine gut konstante Hydratationskonstante ergibt. Die vollständige Formel gibt die Lösungswärme in einem Konzentrationsbereich von $N = 37{\cdot}5$ bis $N = 7500$ mit im Mittel $3^0/_{00}$ Fehler wieder. Die aus direkten calorimetrischen Messungen und aus der Reaktionsisochore abgeleiteten Teilwerte werden miteinander verglichen. Bei sicherem, thermischem und analytischem Arbeiten verdienen die calorimetrisch abgeleiteten Werte meist den Vorzug.

Über das System Wasser—(SO_2) sind in den letzten Jahren mehrere Arbeiten erschienen, die die nicht ganz einfachen Verhältnisse weitgehend klären. O. Maass bestimmte mit verschiedenen Mitarbeitern[1]) das Leitvermögen von Lösungen in einem grossen Temperatur- und Konzentrationsbereich genau, ferner die Gleichgewichtskonzentrationen bei mehreren Temperaturen. Johnstone und Leppla[2]) führten die Untersuchung bis zu sehr kleinen Partialdrucken fort und berechneten die thermodynamischen, konzentrationsunabhängigen ersten Dissoziationskonstanten K_1, die Lösungs- und die erste Dissoziationswärme Q_1 aus der Reaktionsisochore (die zweite, Q_2, spielt eine unwesentliche Rolle). Stiles und Felsing[3]), später Roth und Zeumer[4]) massen die Lösungswärmen bei 21° und 25°. In der letztgenannten Arbeit war der Konzentrationsbereich grösser, die Methodik sicherer:

[1]) Campbell und Maass, Canad. Journ. Res. **2** (1930) 42. Morgan und Maass, Canad. Journ. Res. **5** (1931) 162. [2]) Johnstone und Leppla, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2233. [3]) Stiles und Felsing, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1543. [4]) Roth und Zeumer, Z. Elektrochem. **38** (1932) 164, 248.

in verdünnten Lösungen finden die amerikanischen Forscher kleinere Werte, was aus ihrer Messtechnik (Nichtberücksichtigung des Ganges in der Nachperiode) zu erklären ist, während die beiden Versuchsreihen in den grösseren Konzentrationen fast identische Werte geben. ROTH und ZEUMER[1]) massen ausserdem die Kondensationswärme bei 21° (Q_c).

Man kann die Lösungswärme von (SO_2) zu $2\,H^+ + SO_3^{2-}$ in folgende Etappen zerlegen: 1. Lösungswärme ohne Hydratation, 2. Hydratationswärme, 3. erste Dissoziationswärme, 4. zweite Dissoziationswärme.

1. kann man in erster Annäherung gleich der Kondensationswärme bei der Versuchstemperatur (Q_c) setzen. Für das nichthydratisierte und kaum dissoziierte (H_2S) sind Lösungs- und Kondensationswärmen fast identisch[2]), und von der Konzentration so gut wie unabhängig (+ 4·52 kcal). Für die hydratisierenden Gase (NH_3) und (CO_2) ist die Lösungswärme grösser als die Kondensationswärme. Letztere massen ROTH und ZEUMER[1]) für (SO_2) bei der Versuchstemperatur (etwa 21°) zu $5·68 = Q_c$ in Übereinstimmung mit GRIFFITHS und AWBERY[3]). Gerechnet wurde mit 5·678 kcal. Die Hydrationswärme Q_h und der Hydratationsgrad α_h sind zunächst unbekannt. Der Grad der ersten Dissoziation α_1 ist aus den modernen Werten von K_1 unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten sehr sicher abzuleiten; für die erste Dissoziationswärme Q_1 liegen nach JOHNSTONE und LEPPLA und ROTH und ZEUMER Näherungswärme vor: die amerikanischen Forscher leiten Q_1 aus dK_1/dT ab, ROTH und ZEUMER aus Lösungswärmen: $Q = Q_0\ (= Q_c + \alpha_h \cdot Q_h) + \alpha_1 \cdot Q_1$. Die Werte für Q_1 sind + 3·86 bzw. + 4·34 kcal. α_2 ist sehr klein, da der wahrscheinlichste Wert für K_2 von der Grössenordnung 10^{-7} ist (übrigens auffallend klein gegen $K_1 = 0·014$!). Über Q_2 gehen die Meinungen stark auseinander: ROTH und ZEUMER[1]) schätzten + 2·3 kcal. Sie erhielten diese Zahl, als sie von der Neutralisationswärme von (SO_2) mit $^1/_{64}$ norm KOH die Lösungswärme und die erste Dissoziationswärme von SO_2 und $2 \cdot 13·65$ ($H^+ + OH^- = H_2O$) abzogen. Herr JOHNSTONE hält den Wert für zu hoch (briefliche Mitteilung); der Streit ist rein theoretisch, denn selbst für die verdünntesten Lösungen, die wir untersucht haben [N[4]) = 7500, neuerdings mit Herrn H. TROITZSCH bis $N = 11\,000$] liegt

[1]) ROTH und ZEUMER, Z. Elektrochem. **38** (1932) 164, 248. [2]) ROTH und ZEUMER, Z. Elektrochem. **40** (1934) 782. [3]) GRIFFITHS und AWBERY, Proc. physic. Soc. **44** (1932) 121. [4]) N = Mole Wasser pro Mol SO_2.

$\alpha_2 \cdot Q_2$ vollkommen innerhalb der Messfehler, falls K_2 wirklich nur $= 1 \cdot 10^{-7}$ ist.

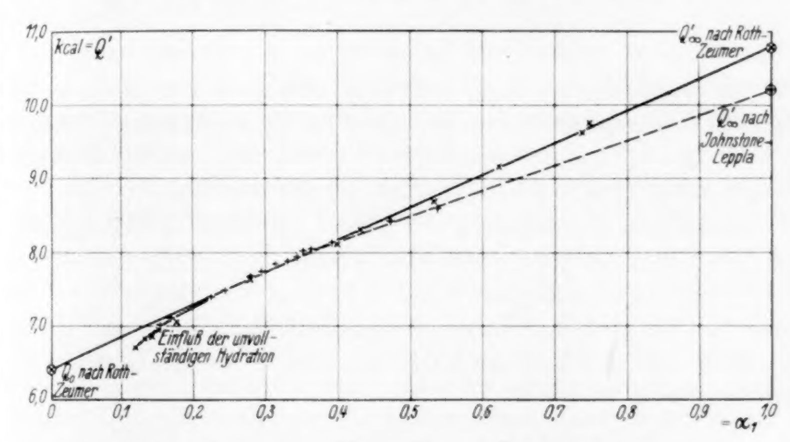
Wir können also schreiben:

$$Q = Q_c + \alpha_h \cdot Q_h + \alpha_1 \cdot Q_1 + \alpha_2 \cdot Q_2.$$

$Q' = Q - \alpha_2 \cdot Q_2 = Q_c + \alpha_h \cdot Q_h + \alpha_1 \cdot Q_1$, oder wenn man, wie in der Arbeit von ROTH und ZEUMER, vollständige Hydratation annimmt:

$$Q = (Q_c + Q_h) + \alpha_1 Q_1 = Q_0 + \alpha_1 \cdot Q_1.$$

Das bedeutet, dass die Lösungswärme eine lineare Funktion von α_1 sein soll. Trägt man aber die Lösungswärme gegen die thermo-



Lösungswärme von (SO_2) in Wasser als Funktion von α_1.
× ROTH und ZEUMER (21°). + STILES und FELSING (25°).

dynamischen Werte von α_1 auf (siehe Figur), so ist zwar in den Versuchen von ROTH und ZEUMER von $N = 93$ bis $N = 7500$, bzw. in der Versuchsreihe von STILES und FELSING von $N = 183$ bis $N = 650$ Q' eine innerhalb der Versuchsfehler deutliche lineare Funktion von α_1, in den konzentrierteren Lösungen aber ist Q' zu klein, was auf unvollständiger Hydratation ($\alpha_h < 1$) beruhen könnte. $Q_c + Q_h$ ergibt sich aus dem Diagramm durch Extrapolation auf $\alpha_1 = 0$, Q_c ist bekannt, also kann Q_h berechnet werden (+ 0·72 kcal). Alsdann lässt sich aus der Abweichung von Q' vom linearen Verlauf gegen α_1 $Q_c + \alpha_h \cdot Q_n$ ableiten, somit α_h. Wenn die Voraussetzungen richtig sind, muss die Hydratationskonstante $K_h = \frac{H_2SO_3}{SO_2 \cdot N} = \frac{\alpha_h}{(\alpha_h - 1) N}$ einen innerhalb der

Versuchsfehler konstanten Wert ergeben, und dass ist, wie Tabelle 1 zeigt, vollkommen der Fall ($K_h = 0{\cdot}064 \mp 0{\cdot}006$; $t = 21°$ C).

Tabelle 1 (Roth und Zeumer).

N	Q'	α_1	$Q_c + Q_h + \alpha_1 \cdot Q_1$	Diff. $= Q_h (1 - \alpha_h)$	α_h	K_h
37·49	6·711	0·119	6·925	−0·214	0·703	0·063
48·90	6·822	0·134	6·992	−0·170	0·764	0·062
57·20	6·853	0·143	7·031	−0·178	0·753	0·053
65·80	6·965	0·153	7·076	−0·111	0·846	0·083
92·50	7·056	0·176	7·178	−0·022	0·831	0·053
					Mittel	0·064
						±0·006

Der beste Wert von Q_1 errechnet sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den Daten für die verdünnten Lösungen ($\alpha_h \sim 1$; $Q_c + \alpha_h \cdot Q_h = 6{\cdot}398$ kcal) zu $+4{\cdot}43$ kcal, während früher weniger scharf $+4{\cdot}34$ kcal abgeleitet worden waren.

Wir können also setzen: $Q' = 5{\cdot}678 + \alpha_h \cdot 0{\cdot}72 + \alpha_1 \cdot 4{\cdot}43$ kcal, wo α_h aus dem Mittel der Hydratationskonstanten 0·064 abzuleiten ist. In einem Konzentrationsbereich von $N = 37{\cdot}5$ bis $N = 7500$, d. h. 1 : 200, lassen sich die nach drei verschiedenen Methoden gewonnenen Daten von Roth und Zeumer mit einer mittleren Abweichung von 0·3% darstellen (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2 (Roth und Zeumer, 21°).

$$Q' = 5{\cdot}678 + \alpha_h \cdot 0{\cdot}72 + \alpha_1 \cdot 4{\cdot}43.$$

N	α_h	$\alpha_h \cdot Q_h$	α_1	$\alpha_1 \cdot Q_1$	Q' beob.	Q' ber.	Diff.
37·47	0·705	0·508	0·119	0·527	6·711	6·713	−0·002
48·90	0·758	0·546	0·134	0·594	6·822	6·818	+0·004
57·20	0·785	0·565	0·143	0·633	6·853	6·876	−0·023
65·80	0·808	0·582	0·153	0·678	6·965	6·938	+0·027
92·50	0·855	0·616	0·176	0·780	7·056	7·074	−0·018
285·9	0·948	0·683	0·277	1·227	7·642	7·588	+0·054
757·2	0·980	0·702	0·399	1·768	8·130	8·152	−0·022
956·0	0·984	0·708	0·429	1·906	8·304	8·286	+0·018
1895	0·991	0·714	0·534	2·366	8·698	8·758	−0·060
3487	0·996	0·717	0·624	2·764	9·169	9·159	+0·010
6930	0·998	0·719	0·737	3·265	9·647	9·662	−0·015
7508	0·998	0·719	0·746	3·305	9·750	9·702	+0·048

Mittlere Abweichung ± 0·025 kcal = ± 0·3 %.

Die Daten von STILES und FELSING für die konzentrierteren Lösungen stimmen mit obiger Formel ebensogut überein. Bei noch verdünnteren Lösungen sind die experimentellen Schwierigkeiten (kleine Temperaturerhöhung, Analysenkomplikationen, vollkommener Ausschluss von gelösten oder gasförmigen Sauerstoff) gross. Doch habe ich mit Herrn H. TROITZSCH unter Verwendung von 25 Thermoelementen, einen Vorstoss in das Gebiet, wo α_1 = etwa 0·8 ist und $\alpha_2 \cdot Q_2$ schon eine grössere Rolle spielt, unternommen.

Das System H_2O-SO_2 kann durch Disproportionierung, z. B. in

$$\begin{matrix} H-O \\ H-O \end{matrix}\!\!>\!S=O \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H-O \\ H \end{matrix}\!\!>\!S\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$$

kompliziert werden. Aber ich weiss kein zweites Beispiel, wo die Lösungswärme eines Gases in Wasser zu einem recht komplizierten System in einem so grossen Konzentrationsbereich mit Hilfe einer theoretisch einfach zu begründenden Formel dargestellt werden kann, wo sich die Lösungswärmen fast wie 1 : 1·5 verhalten! Bei den anderen Gasen liegen die Verhältnisse ungünstiger: (HCl) gibt H_3O^+ und hydratisiertes Cl^- bei vollständiger Dissoziation, aber variabler Hydratation des Cl^-; bei (NH_3) und (CO_2) tritt variable Hydratation, aber sehr geringe Dissoziation auf, bei (CO_2) stört ausserdem die geringe Löslichkeit. Bei (Cl_2) sind die Verhältnisse trotz aller aufgewendeten Mühe noch ungeklärt, da sich über die Reaktion $(Cl_2)+H_2O \rightleftarrows H^+ + Cl^- + HOCl$ verschiedene andere überlagern. Am einfachsten ist das System (H_2S)—Wasser, wo die Lösungswärme, wie erwähnt, fast gleich der Kondensationswärme und von der Konzentration weitgehend unabhängig ist. Von all diesen Systemen ist $(SO_2)-H_2O$ für die theoretische Behandlung das günstigste.

Es bleibt die etwas heikle Aufgabe, die aus calorimetrischen Messungen abgeleiteten Einzeldaten ($Q_c + Q_h$ und Q_1) mit den thermodynamisch von JOHNSTONE und LEPPLA abgeleiteten zu vergleichen. Die amerikanischen Forscher, die unsere vollständige Arbeit leider übersehen hatten, benutzen für die Extrapolation auf $Q'_\infty = Q_c + Q_h + Q_1$ die in grossen Verdünnungen in steigendem Masse zu kleinem Werte von STILES und FELSING und extrapolieren für $Q'_\infty = 10{\cdot}20$ kcal, während sich aus unseren Zahlen der wesentlich höhere Wert 5·678 + 0·72 + 4·43 = 10·83 kcal ergibt. Dass der aus STILES und FELSINGS zu niedrigen calorimetrischen Daten extrapolierte Wert für $Q'_\infty = 10{\cdot}20$ mit der Summe der thermodynamisch abgeleiteten Zahlen (6·26 + 3·86

= 10·12 kcal) fast identisch ist, beruht auf einem Zufall. Die Differenzen zwischen den amerikanischen, thermodynamischen und den deutschen, calorimetrischen Werten ist nicht sehr gross: für Q_0 gut 2%, für Q_1 19%, für die Summe 6%. Aber nach meinen Erfahrungen, denen ein vielseitiges Material zugrunde liegt[1]), gebe ich den aus exakten, calorimetrischen Zahlen abgeleiteten den Vorzug, vorausgesetzt, dass die calorimetrische Methodik und die Analyse einwandfrei ist und es sich nicht um Zahlen handelt, die als kleine Differenzen zwischen grossen Zahlen gewonnen sind. Treffen aber diese Voraussetzungen zu, so liefert der erste Hauptsatz sicherere Werte als der zweite oder dritte, denen beyond the ocean, wie es scheint, mehr Gewicht beigelegt wird!

---

[1]) Vgl. zu $[FeO]$ und $[Al_4C_3]$ die zusammenfassende Arbeit, Z. Elektrochem. **41** (1935) 112.

Braunschweig, 23. April 1935.

Bücherschau.

Richter-Anschütz. Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Bd. 2. Carbocyclische Verbindungen, Naturstoffe und freie organische Radikale. 1. Hälfte. Alicyclische Verbindungen und Naturstoffe. 12. Aufl. XII, 636 Seiten. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935. RM 28.20.

Von dem allbekannten Lehrbuch von Richter-Anschütz ist nunmehr, nach dem im Jahre 1931 herausgekommenen Bd. 3, die 1. Hälfte des 2. Bandes, die alicyclische Verbindungen und Naturstoffe umfasst, in 12. Auflage erschienen. Bearbeiter dieses Teiles sind: A. Butenandt, Maria Lipp, K. Niederländer, F. Reindel und F. Rochussen.

Das Erscheinen des 2. Bandes von Richter-Anschütz wird von allen auf dem Gebiete der organischen Chemie Tätigen mit besonderer Freude begrüsst werden, weil seit vielen Jahren zum erstenmal wieder die Literatur des hier behandelten Wissensstoffes, der ausserordentlich stark angewachsen ist, in übersichtlicher und erschöpfender Weise behandelt wird. Der bis jetzt erschienene 1. Teil, dem offenbar auch der 2. Teil bald nachfolgt, scheint allen Erwartungen, die man an ihn stellen konnte, in ausgezeichneter Weise zu entsprechen. Die erschöpfende Behandlung der einschlägigen Literatur, die Klarheit und die Übersichtlichkeit der Stoffanordnung und die glückliche Vereinigung der Erörterung von theoretischen und präparativen Fragestellungen zeichnen den jetzt vorliegenden Teil des Richter-Anschütz ganz besonders aus. Von erheblichem Wert erscheinen die sehr klaren Zusammenfassungen, die den einzelnen Körpergruppen vorangestellt sind. Sie sind in ausgezeichneter Weise dazu geeignet, dem Leser schnell ein übersichtliches Bild über alle Fragen auf dem Gebiet derjenigen Körperklasse zu geben, für die er sich gerade interessiert.

Im ganzen kann der neu erschienene Band des Richter-Anschütz als eine vollkommen gelungene Leistung bezeichnet und infolgedessen zur Beschaffung ebenso empfohlen werden, wie dies bei den früheren Bänden der Fall war. Er wird dem Forschenden ein ausgezeichneter Führer sein, der ihm bei der Lektüre die wesentlichste Literatur bis in die allerletzte Zeit vermittelt, er wird aber auch für den vorgeschrittenen Studierenden gerade wegen seiner zusammenfassenden Kapitel vielfach Anregung zu wertvoller Bereicherung bieten. *Goldschmidt.*

Semenoff, N., Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford at the Clarendon Press 1935. 35 s. net.

Das Buch von Semenoff kann Anspruch erheben, von den Fachgenossen mit grossem Interesse aufgenommen zu werden. Wie schon der Titel des Buches und die Überschriften der vier Teile, in welche dieses Werk zerfällt, besagen (1. Theorie der Kettenreaktionen, 2. Kettenreaktionen der Halogene, 3. Oxydationsprozesse vom Standpunkt der Kettenreaktion, 4. Kettenreaktionen bei Zersetzung und Polymerisation), behandelt der Autor die gesamte Kinetik vom Standpunkt der Kettenreaktion. Reaktionen, die offensichtlich keine Kettenreaktionen sind, wie die Jodwasserstoffbildung $H_2 + J_2 = 2\,HJ$, oder die Zersetzung von Stickstoffpentoxyd, um zwei wichtige Beispiele herauszugreifen, fallen daher nicht in den Rahmen

des Buches. Auch auf eine allgemeine theoretische Einleitung, wie sie z. B. das ausgezeichnete Buch von L. S. KASSEL „The Kinetics of Homogeneous Gas Reactions" besitzt, wird verzichtet.

In dem vorliegenden Buche werden praktisch alle bekannten Reaktionstypen und auch nicht abschliessend untersuchten Reaktionen, soweit es Kettenreaktionen sind, besprochen. Dabei finden homogene und heterogene Systeme, Gasreaktionen und Reaktionen in flüssiger und fester Phase Berücksichtigung. Gemäss dem Umfange der vorhandenen Literatur liegt das Hauptgewicht bei den Gasreaktionen. Es ist sehr zu begrüssen, dass man im vorliegenden Buche die vom Autor und seinen Mitarbeitern im Laufe der letzten Jahre in die Reaktionskinetik neu hineingetragenen fruchtbaren Gesichtspunkte zum ersten Male erschöpfend dargestellt findet, insbesondere da diese Arbeiten zum Teil in dem Leser nicht leicht zugänglichen Zeitschriften sich befinden.

Wer die Entwicklung der Reaktionskinetik verfolgt hat, weiss, wie oft auch bei scheinbar einfachen Reaktionen sich die Ansichten über deren Mechanismen gewandelt haben. Da der Autor eine grosse Zahl von Reaktionen, die in den letzten Jahren untersucht wurden, bespricht, so ist sicherlich in vielen Fällen nicht das letzte Wort über deren Kinetik gesprochen. Es ist jedoch eine grosse und verdienstvolle Leistung, das gesamte Material kritisch gesichtet dargestellt zu haben und insbesondere bei der Besprechung der neueren Untersuchungen tritt die persönliche Note des Autors hervor. Eine in sich abgerundete Darstellung der einzelnen Kapitel ermöglicht es, sich schnell über eine spezielle Frage Belehrung zu verschaffen.

Zusammenfassend kann man wohl sagen, dass das Buch von N. SEMENOFF für den über Kinetik Arbeitenden unentbehrlich ist. *P. Harteck.*

Hinshelwood, C. N., M. A., F. R. S. and **Williamson, A. T.,** M. A., Ph. D., **The Reaction between Hydrogen and Oxygen.** Oxford at the Clarendon Press 1934. 108 S. 8 s 6 d net.

Die beiden Autoren haben die dankenswerte Aufgabe übernommen, auf etwa 100 Seiten unsere heutigen Kenntnisse über die Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff zu schildern. An diesem wichtigen Beispiel der chemischen Kinetik werden die verschiedenartigen Wege diskutiert, welche diese Reaktion beschreiten kann in Abhängigkeit von den äusseren Umständen, unter denen sie abläuft. Neben theoretischen Betrachtungen sind die einzelnen Kapitel der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff an Oberflächen, bei Belichtung, bei hohen und niederen Drucken, unter dem Einflusse von Sensibilisatoren und Inhibitoren gewidmet. Da es den Autoren gelungen ist, die Materie flüssig darzustellen, so kann diese Monographie auch fortgeschrittenen Studenten empfohlen werden, um ihnen eine Vorstellung von den mannigfachen Einflüssen zu geben, die für den Mechanismus einer Reaktion bestimmend sein können. *P. Harteck.*